This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

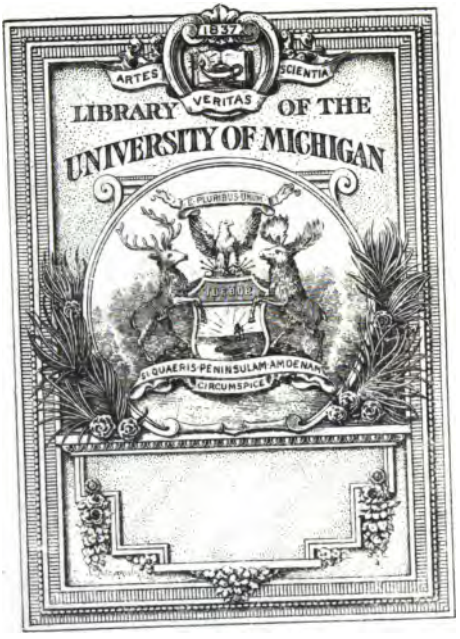
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

versity of


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chemical Library
QD
77
.K91
1891
University of

University of

Univer... 39359

Die Prüfung

der

chemischen Reagentien auf Reinheit

von

Dr. C. Krauch,

Chemiker in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Univer... of ...

Univer... of ...

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1891.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

o 1910 A.T.B.

Vorwort.

Während eines fünfjährigen treuen Zusammenarbeitens mit dem Herrn Verfasser, als I. Assistenten der hiesigen agric.-chem. Versuchsstation in den Jahren 1877—82, haben wir häufig Gelegenheit gehabt, uns von der Unreinheit selbst der als puriss. bezeichneten chemischen Reagentien zu überzeugen und auf diesen Umstand Differenzen in den qualitativen und quantitativen chemischen Analysen zurückzuführen. Wie uns, wird es auch wohl vielen anderen Fachgenossen schon ergangen sein. In den meisten Fällen denkt man bei Analysen-Differenzen am wenigsten an die verwendeten Reagentien, man beruhigt sich durchweg mit dem Bewusstsein, die reinste Sorte, welche überhaupt existirt, bezogen zu haben.

Der Begriff „reinstes“ oder „purissimum“ wird aber von den verschiedenen Fabriken chemischer Präparate sehr verschieden aufgefasst. Es ist daher erforderlich, dass die Fabriken thunlichst einheitliche Bezeichnungen einführen und eine feste Garantie leisten, wie weit sich der Reinheitsgrad erstreckt. Selbstverständlich müssen bei dieser Forderung die Analytiker dem Umstande Rechnung tragen, was bei der Darstellung der Reagentien im Grossen an Reinheit zu erreichen überhaupt möglich ist.

Diese Frage kann daher, wie so viele anderen, nur durch ein Zusammengehen von chemischen Analytikern und Fabrikanten einheitlich und zur gegenseitigen Zufriedenheit gelöst werden.

In Rücksicht hierauf dürfte der Verfasser dieser Schrift mehr als irgend ein Fachmann berufen sein, zur Lösung der

genannten, wichtigen Frage beizutragen. Denn wenn derselbe sich während der fünfjährigen chemisch-analytischen Thätigkeit von den Anforderungen des Analytikers an die chemischen Reagentien überzeugt hat, so hat er während der darauffolgenden, nunmehr sechsjährigen Thätigkeit als controlirender Chemiker des Gesammtbetriebes einer der grössten chemischen Fabriken Deutschlands Gelegenheit gehabt, zu beobachten und festzustellen, was die chemischen Fabriken bezüglich der Reinheit der Reagentien zu leisten im Stande sind.

Die in dieser Schrift vom Verfasser gegebenen Vorschriften zur Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, sowie die Vorschläge zur einheitlichen Qualitätsbezeichnung werden daher den chemisch-analytischen Laboratorien, wie nicht minder den Fabriken sehr willkommen und von Nutzen sein. Mögen sie eine recht umfangreiche Berücksichtigung und weitere Vervollkommnung in den Berufskreisen finden. Manche Analysen-Differenzen zwischen den verschiedenen chemischen Laboratorien werden dann verschwinden.

Münster i. W., 22. November 1888.

Prof. Dr. J. König.

Vorrede zur ersten Auflage.

Bei einer auf der Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie“ im Mai 1888 in Hannover stattgehabten Besprechung über einheitliche Untersuchungsmethoden hat der Verfasser, nachdem er schon in früherer Zeit, besonders durch seine Thätigkeit bei Herrn Prof. Dr. J. König-Münster, die Bedeutung der Reinheit chemischer Reagentien oftmals erkannte, im Auftrage der Firma E. Merck einheitliche Methoden für die Untersuchung käuflicher Reagentien vorgeschlagen. Es wurde auf genannter Versammlung insbesondere betont, dass die im Handel üblichen Begriffe „purissimum, purum und depuratum“ nicht dazu angethan seien, den Reinheitsgrad der Reagentien genügend zu bezeichnen; bei dem Einkauf böte ferner die Bedingung, festgesetzten Anforderungen zu entsprechen, eine bessere Garantie der Reinheit, als die relativ unsicheren Bezeichnungen „purissimum etc.“; man sollte also bestimmte Methoden aufstellen, nach denen die Reagentien zu prüfen wären. Dieser Vorschlag fand allgemeinen Anklang und es wurde empfohlen, zu dessen Bearbeitung Material zu sammeln*).

Schon bevor der Verfasser obigen Antrag in Hannover einbrachte, hatte er sich bestrebt, für die gebräuchlichsten Reagentien Untersuchungsvorschriften zu bearbeiten, nach welchen man bei guter und sorgfältiger Herstellung der Präparate deren Reinheit garantiren kann**), und es ist der Zweck der vorliegenden Schrift, diese Untersuchungsmethoden der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Bei der Art und Weise, in welcher die einzelnen Vorschriften abgefasst sind, dürften sie dem Analytiker besonders auch als Anleitung zur Prüfung der Reagentien willkommen sein und werden ferner bei späterer Ausarbeitung einheitlicher Methoden als ein Beitrag dienen können.

*) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888, Heft 13, S. 373.

**) Die Firma E. Merck wird von jetzt ab die Reinheit der Reagentien, welche sie in den Handel bringt, nach den von mir aufgestellten Methoden garantiren und so einen Anfang mit der Beschaffung von Reagentien nach bestimmter Garantie machen.

Was die Bearbeitung der Schrift betrifft, so ist Folgendes zu bemerken:

Die Reagentien wurden vom Verfasser in der Reinheit beschrieben, in welcher sie zu den hauptsächlich gebräuchlichsten Methoden der qualitativen und quantitativen Analyse erforderlich sind, und es wurden bei der Prüfung zunächst die Anforderungen berücksichtigt, die Fresenius in seinen bekannten diesbezüglichen Werken stellt. Letzterer hat jedoch Prüfungsvorschriften vorwiegend für nach bestimmter Darstellungsweise erhaltene Reagentien angegeben. Die Vorschriften, welche zur Prüfung der oft nach unbekannten Methoden gewonnenen Handelspräparate vorgeschlagen werden, mussten also ausführlicher gefasst werden. Vom Verfasser waren zu diesem Zwecke zunächst noch die thatsächlichen Verunreinigungen der Handelsreagentien zu berücksichtigen, welch erstere durch Untersuchung einer grossen Anzahl Präparate der verschiedensten Bezugsquellen ermittelt werden konnten; ferner wurden durch eigene und sorgfältige Fabrikation Präparate nach verschiedenen Methoden hergestellt, um an solchen Proben sehen zu können, wie hoch man mit den Anforderungen in den Prüfungsvorschriften gehen kann.

Vermittelst eines solchen Materials, zu dessen Beschaffung in einer chem. Fabrik durch tägliche praktische Arbeit reichlich Gelegenheit geboten ist, wurde der grösste Theil der Vorschriften bearbeitet; eine kleinere Anzahl letzterer ist der Pharm. Germ. II. entnommen, in welchen Fällen immer die Bemerkung „Vorschrift der Pharm. Germ. II.“ beigefügt wurde.

Ueberall ist auch bei den eigenen Vorschriften angegeben, welches Concentrationsverhältniss bei der Prüfung einzuhalten ist, welche Mengen zur Untersuchung zu nehmen sind und nach welcher Zeitdauer man das Eintreten eines Niederschlags oder einer Trübung zu beobachten hat.

Die spec. Gewichte beziehen sich auf + 15° Cels.

In Anmerkungen ist auf häufig vorkommende Verunreinigungen aufmerksam gemacht und wurden nothwendige Erklärungen beigefügt.

Nach dieser ausführlichen Behandlung hofft der Verfasser, dass seine Schrift im Laboratorium des Analytikers von Nutzen sein und zur Beseitigung mangelhafter Handelsreagentien beitragen wird.

Darmstadt, November 1888.

Der Verfasser.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Die vorliegende zweite Auflage ist vielfach vermehrt und verbessert. Sie enthält Prüfungsvorschriften für eine erhebliche Anzahl von Reagentien, welche in der ersten Auflage fehlen. Die einzelnen Reagentien sind ferner ausführlicher behandelt als früher; es sind nicht nur die Vorschriften zur qualitativen Prüfung auf Reinheit, sondern auch die zweckmässigen Methoden zur quantitativen Bestimmung aufgeführt. Diese Methoden wurden häufig vollständig beschrieben; oft auch, und zwar besonders wenn es sich um Methoden han delte, welche in jedem bekannten Werke der analytischen Chemie ausführlich angegeben sind, war eine genaue Beschreibung überflüssig und es wurde daher nur die Methode kurz bezeichnet und bezüglich der näheren Ausführung derselben auf bekannte Werke verwiesen.

Bei den meisten Reagentien wurden über deren Anwendung und Handelssorten besondere kurze Abschnitte hinzugefügt.

Ueber die Qualität der Handelssorten sind gewiss von Fachgenossen noch manche Beobachtungen gemacht, die von allgemeinem Interesse sind. Sollten dem Verfasser solche Beobachtungen gütigst mitgetheilt werden, so wird er dieselben bei späterer Gelegenheit dankbar verwerthen.

Es sei noch bemerkt, dass die vorliegende Auflage auch einen Anhang über „Herstellung der Reagentienlösungen“ sowie ein deutsches Register enthält.

Die wohlwollende Aufnahme, welche die erste Auflage dieser Schrift gefunden hat, gab dem Verfasser zu der oben beschriebenen, weiter ausgedehnten Bearbeitung der „Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“ Veranlassung. Er hofft, dass besonders die darin gegebenen zahlreichen Literaturnachweise auch Demjenigen nützlich sein werden, welcher sich mit der Prüfung chemischer Präparate eingehend zu beschäftigen hat*).

*) Es mag an dieser Stelle erwähnt sein, dass vor einiger Zeit auch von C. O. Curtman im Buchhandel eine Schrift über die Anwendung, Herstellung und Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit erschienen ist. (C. O. Curtman, Uses, Tests for purity and preparation of Chemical Reagents. St. Louis, Mo. John L. Boland Book and Stationery Co. 1890.) Ohne Zweifel ist die Schrift Curtman's mit Fleiss bearbeitet, indessen ist darin der sehr wichtige Theil der Prüfung der Reagentien auf Reinheit viel zu oberflächlich behandelt. Die Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Ausführung der chemischen Prüfung oft eine so grosse Rolle spielen, die Concentrationen der Lösungen, die bei der Untersuchung einzuhalten sind, überhaupt die nähere Art und Weise, in welcher die Prüfung auf eine bestimmte Verunreinigung vorzunehmen ist, hat Curtman fast nirgends beschrieben. Die Verschiedenheiten der Handelspräparate sind ferner in Curtman's Schrift selten besprochen und bei wichtigen Reagentien, welche täglich gebraucht werden, ist bisweilen die Prüfung vollständig übergangen, trotzdem diese Reagentien von sehr verschiedenem Werthe im Handel vorkommen. Die Curtman'sche Schrift erscheint daher als Anleitung zur Untersuchung der Reagentien des Handels wenig geeignet.

Darmstadt, Februar 1891.

Der Verfasser.

Ueber Reagentien und Reactionen im Allgemeinen.

Chemische Reagentien nennt man diejenigen chemischen Präparate, die zu den verschiedenen chemischen und mikroskopischen Untersuchungen gebraucht werden und die als Erkennungsmittel der einzelnen Elemente und chemischen Verbindungen oder der pflanzlichen und thierischen Gewebe, ferner zur Erforschung der chemischen Constitution der Körper und der chemischen Vorgänge dienen. Nach der Bedeutung, welche das Wort Reaction (siehe unten) im chemischen Sinne hat, wäre streng genommen jeder Körper, welcher eine chemische Zersetzung herbeiführt, als Reagens zu bezeichnen, indessen wird das Wort „chemisches Reagens" hauptsächlich im Sinne eines Erkennungsmittels gebraucht. Bei chemischen Zersetzungen im Grossen, so bei der Herstellung von Präparaten, findet das Wort Reagentien für die Stoffe, welche in Reaction (Gegenwirkung) treten, keine Anwendung.

Je nach ihrer Anwendung und Wirkungsweise werden die Reagentien in verschiedene Gruppen eingetheilt. Zunächst hat man die Reagentien für qualitative Analyse. Diese zerfallen in Reagentien auf nassem Wege und in Reagentien auf trockenem Wege. Letztere sind diejenigen, bei denen der zur Gegenwirkung erforderliche flüssige Zustand durch Schmelzen erreicht wird; erstere sind Reagentien, welche in flüssigen Lösungsmitteln wirken. Reagentien auf trockenem Wege sind die Aufschliessungs- und Schmelzmittel und die Löthrohrreagentien. Reagentien auf nassem Wege sind die verschiedenen Säuren und Halogene, Basen und Metalle, Salze, Farbstoffe und indifferente Pflanzenstoffe, auch rechnet man hierher die einfachen Lösungsmittel. Ausser den Reagentien für die qualitative Analyse, sind diejenigen für die quantitative Analyse, besonders für Elementaranalyse und Maassanalyse zu nennen, ferner die Reagentien für gerichtlich chemische Untersuchungen, also Alkaloidreagentien u. s. w. Eine weitere Abtheilung bilden die Reagentien für mikroskopische Untersuchungen. Da ein und dasselbe Reagens häufig sowohl bei der

qualitativen als auch bei der quantitativen Analyse und bei wissenschaftlichen organischen Arbeiten oder in der gerichtlich-chemischen Analyse gebraucht wird, so sind, um Wiederholungen zu vermeiden, in nachstehender Schrift die Reagentien nicht gruppenweise, sondern in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

Vermittelst der Reagentien werden Reactionen bewirkt.

Man versteht unter einer chemischen Reaction einen chemischen Zersetzungsvorgang, also den Zerfall eines Körpers, wobei sich neue Moleküle und daher Körper mit neuen Eigenschaften bilden. Da die chemischen Zersetzungen durch Rückwirkungen bedingt sind, erst in Folge einer vorhergehenden Einwirkung von Wärme, Licht, Elektricität oder in Folge der Gegenwirkung zweier chemischer Verbindungen eintreten, so ist die Bezeichnung „Reaction", Gegenwirkung, Rückwirkung für solche Vorgänge richtig.

Man unterscheidet in der Analyse Reactionen für das Auge, für den Geruch, für das Gehör u. s. w., je nachdem die Zersetzungsproducte, welche bei der Rückwirkung zweier Körper auftreten und welche uns eben die gesuchten Körper anzeigen, durch ihre Farbe, durch Geruch, Gehör u. s. w. zu erkennen sind.

Bei Ausführung der Reactionen müssen oft bestimmte Vorsichtsmaassregeln auf das Genaueste beobachtet werden, wenn die Reaction gelingen soll. Der Verfasser hat in dieser Schrift in Anmerkungen häufig auf solche Vorsichtsmaassregeln aufmerksam gemacht, oder er hat die Concentrationsverhältnisse etc., bei welchen die Reactionen auszuführen sind, angegeben.

Die Erklärung dafür, dass ein und dieselbe Reaction je nach den äusseren Verhältnissen eintreten und ausbleiben kann, liegt bekanntlich zunächst darin, dass die chemischen Zersetzungen und Neubildungen durch die Verwandtschaftskräfte der Elemente erfolgen und, dass diese Verwandtschaftskräfte schon von äusseren Umständen, von der Wärme, dem Lichte, der Concentration der Lösung, in welcher zwei in chemische Reaction tretende Substanzen zusammenkommen u. s. w., abhängig sind. Dazu kommt bei der Analyse, dass bei unrichtiger Concentration Spuren eines Niederschlages, durch welche die Abwesenheit eines bestimmten Körpers nachgewiesen werden solle, in Folge der Löslichkeit des betr. Niederschlages, sich unter Umständen gar nicht zeigen. Man hat daher allen Grund, auf Temperatur, Zeitdauer und richtiges Concentrationsverhältniss in den Prüfungsvorschriften Rücksicht zu nehmen.

Acid. acetic. conc. puriss.

Essigsäure ($C_2H_4O_2$. Molecular-Gew. = 60).

Klare, farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei ca. 10° C. erstarrt und ein spec. Gew. von 1,064 zeigt. 100 Theile enthalten ca. 96 Theile Essigsäure.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Beim Verdunsten grösserer Mengen der starken reinen Essigsäure verbleiben häufig Spuren eines theilweise verbrennlichen (organischen) Rückstandes; es dürfen aber 50 g des reinen Präparates höchstens 1 mg Rückstand hinterlassen.

*Schwere Metalle und Erden**): 10 g, auf 100 ccm verdünnt, zeigen weder nach dem Uebersättigen mit Ammon, noch nach Zugabe von Schwefelammon und oxalsaurem Ammon eine Veränderung. Auch bei längerem Stehen in der Wärme bleibt diese Flüssigkeit unverändert. 20 g werden auf 100 ccm verdünnt, dann mit frischem Schwefelwasserstoffwasser versetzt; es zeigt sich hierbei keine braune Färbung.

Schwefelsäure: man versetzt 10 g mit 150 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen, fügt Chlorbaryum zu und stellt diese Flüssigkeit mehrere Stunden bei Seite; es zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

Salzsäure: 5 g werden auf 50 ccm verdünnt; die Flüssigkeit zeigt nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Veränderung.

Empyreuma: 5 g, mit 15 ccm Wasser verdünnt, entfärben 3 ccm $^1/_{100}$ Chamäleonlösung nach $^1/_4$stündigem Stehen nicht.

Quantitative Bestimmung.

Man verdünnt einige g der Säure mit Wasser, fügt Phenolphtaleïn hinzu und titrirt mit kohlensäurefreier Normalkalilauge. 1 ccm Normalkalilauge = 0,05986 $C_2H_4O_2$.

*) Ich habe hier und in Prüfungsvorschriften anderer Reagentien die kurze Bezeichnung „schwere Metalle“ benützt. Welche Gruppen schwerer Metalle damit im einzelnen Falle gemeint sind, ist dem Analytiker aus der stets genau beschriebenen Prüfungsweise (z. B. Zugabe von Schwefelammon) bekannt, und wurde daher keine weitere Erklärung beigefügt.

Die Stärke der Essigsäure ist auch aus dem Erstarrungspunkt ersichtlich; je stärker die Säure ist, desto leichter erstarrt sie. Bei 0,5 % Wassergehalt ist der Erstarrungspunkt + 15,65°, bei 2,91 % Wassergehalt = 11,95 und bei 6,54 % Wassergehalt = 7,1°, eine Säure, welche 49,4 % Wasser enthält, erstarrt erst bei — 19,8°.

Nach dem spec. Gew. lässt sich der Gehalt der Säure bequem ermitteln.

Volum-Gewicht der Essigsäure bei + 15° (Oudemans).

Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.
0,9992	0	1,0363	26	1,0631	52	1,0748	77
1,0007	1	1,0375	27	1,0638	53	1,0748	78
1,0022	2	1,0388	28	1,0646	54	1,0748	79
1,0037	3	1,0400	29	1,0653	55	1,0748	80
1,0052	4	1,0412	30	1,0660	56	1,0747	81
1,0067	5	1,0424	31	1,0666	57	1,0746	82
1,0083	6	1,0436	32	1,0673	58	1,0744	83
1,0098	7	1,0447	33	1,0679	59	1,0742	84
1,0113	8	1,0459	34	1,0685	60	1,0739	85
1,0127	9	1,0470	35	1,0691	61	1,0736	86
1,0142	10	1,0481	36	1,0697	62	1,0731	87
1,0157	11	1,0492	37	1,0702	63	1,0726	88
1,0171	12	1,0502	38	1,0707	64	1,0720	89
1,0185	13	1,0513	39	1,0712	65	1,0713	90
1,0200	14	1,0523	40	1,0717	66	1,0705	91
1,0214	15	1,0533	41	1,0721	67	1,0696	92
1,0228	16	1,0543	42	1,0725	68	1,0686	93
1,0242	17	1,0552	43	1,0729	69	1,0674	94
1,0256	18	1,0562	44	1,0733	70	1,0660	95
1,0270	19	1,0571	45	1,0737	71	1,0644	96
1,0284	20	1,0580	46	1,0740	72	1,0625	97
1,0298	21	1,0589	47	1,0742	73	1,0604	98
1,0311	22	1,0598	48	1,0744	74	1,0580	99
1,0324	23	1,0607	49	1,0746	75	1,0553	100
1,0337	24	1,0615	50	1,0747	76		
1,0350	25	1,0623	51				

Anmerkung. Die Vol.-Gew. über 1,0553 entsprechen zwei Lösungen von sehr verschiedenem Gehalt. Um zu wissen, ob man eine Säure vor sich hat, deren Gehalt an $C_2H_4O_2$ das Dichtigkeitsmaximum (78 Proc.) übertrifft, braucht man nur etwas Wasser zuzusetzen. Nimmt das Vol.-Gew. zu, so war die Säure stärker als 78procentig, im entgegengesetzten Falle war sie schwächer.

Anwendung.

Die Essigsäure dient in der Analyse hauptsächlich als Lösungs- und Sättigungsmittel. Man bereitet das Reagens durch Verdünnen

der Acid. acetic. purris. conc. mit dem 3fachen Gewichte Wasser. Bisweilen verwendet man die concentrirte Säure, wie letztere z. B. bei der Goldenberg'schen Weinsäurebestimmung (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 9 und S. 681) vorgeschrieben oder bei der Eiweissreaction von Adamkiewicz (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1875, S. 196) nothwendig ist. Auch zur Herstellung der verdünnten ($1\frac{1}{2}$procentigen und noch schwächeren) Essigsäure für mikroskopische Untersuchungen benützt man zweckmässig Acid. acetic. glaciale, deren Gehalt bekannt ist und die dann nach Bedarf mit Wasser verdünnt wird.

Handelssorten.

Neben der oben beschriebenen Acid. acetic. purris. conc., welche für analytische Zwecke meistens gebraucht wird, finden sich noch folgende Qualitäten Essigsäure im Handel:

Acid. acetic. glac., Ol. citri in allen Verhältnissen lösend, ein höchst concentrirter, ca. 99procentiger Eisessig, welcher fast rein ist und nur die Prüfung auf Empyreuma nicht aushält. Das Präparat ist stärker als vorstehend beschriebene Acid. acet. puriss. conc.

Acid. acetic. glac., Nelkenöl lösend, ein weniger concentrirter Eisessig.

Anmerkung. Die Löslichkeit gewisser ätherischer Oele benützt man zur ungefähren Ermittelung der Stärke der Säure. Citronenöl löst sich nur in einem Eisessig, der nicht mehr als 2% Wasser enthält. Nelkenöl löst sich noch in einer Essigsäure, welche 10% Wasser enthält.

Acid. acetic. pur. (1,060), Acid. acetic. puriss. (1,06), Acid. acetic. dilut. pur. (1,04) und Acid. acetic. dilut. puriss. (1,04). Dieses sind ca. 50procentige (1,06) und ca. 30procentige (1,04) Essigsäuren, von welchen die mit „puriss." bezeichneten Sorten alle oben angeführten Prüfungen aushalten, während die mit „pur." bezeichneten Qualitäten gewöhnlich noch Spuren Empyreuma enthalten.

Nicht zu verwechseln mit Acid. acetic. glacial. ist **Acid. acetic. anhydric.** $(C_2 H_3 O)_2 O$, eine farblose Flüssigkeit, welche in der Analyse selten [u. A. bei Untersuchung des Lanolins (B. Fischer, die neueren Arzneimittel, 1889, S. 79) oder bei Glycerinbestimmungen (Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1889, S. 256 u. 357) nach dem Acetinverfahren] gebraucht wird. Acid. acetic. anhydric. siedet bei 138° und hat bei 0° ein specifisches Gewicht von 1,097.

Acid. arsenicosum pur.

Arsenigsäure-Anhydrid. (As_2O_3. Molecular-Gew. = 198.)

Glasartige oder porzellanartige, weisse Stücke.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand und Schwefelarsen: In ein Porzellanschälchen wird 1 g der arsenigen Säure gegeben, das Schälchen wird mit einem Porzellandeckel oder zweiten Schälchen bedeckt und nunmehr bis zur beginnenden Sublimation der As_2O_3 erhitzt, wobei der erste Anflug von sublimirter As_2O_3 rein weiss sein muss (frei von Schwefelarsen). Verflüchtigt man den Rest der Säure durch weiteres vorsichtiges Erhitzen (unter einem Abzuge), so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Anmerkung. Nach Hager (Handbuch der Pharm. Praxis, (Berlin bei J. Springer 1876) Bd. I, S. 470) ist die As_2O_3 mitunter mit Schwefelarsen verunreinigt, welches sich durch gelbe, die Arsenikmasse durchziehende Adern zu erkennen giebt. E. Biltz (Kritische und praktische Notizen zur Pharm. Germ., Erfurt bei Stenger 1878, S. 74) hat die rothen Streifen, welche die Stückchen des weissen Arseniks bisweilen durchsetzen — allerdings nur einmal — auf Schwefelarsen geprüft, aber trotz reichlichen Materials keine Spur Schwefel gefunden, dagegen reichlich Eisenoxyd. Jedenfalls ist die Prüfung auf Schwefelarsen und Rückstand wichtig, da die Haltbarkeit der Maassflüssigkeit von arsenigsaurem Kalium nur möglich ist, wenn keine Spur einer Schwefelverbindung darin enthalten ist. (Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, (Braunschweig bei Fr. Vieweg 1886) S. 364.)

Quantitative Bestimmung.

Eine quantitative Bestimmung der As_2O_3 des Handels wird für den Analytiker meistens nicht nothwendig sein, da durch die angeführte Prüfung auf Aussehen, Flüchtigkeit und Schwefelarsen die Reinheit genügend ermittelt werden kann. Die Gehaltsbestimmung lässt sich indessen maassanalytisch leicht mit Jodlösung ausführen. (Siehe u. A.: Mohr l. c., S. 367.)

Anwendung.

As_2O_3 dient zur Herstellung einer Normallösung für die Jodometrie und wird ferner zum Nachweis der Essigsäure gebraucht.

Handelssorten.

Acid. arsenicos. pur. findet sich in Stücken und als Pulver meistens sehr rein im Handel. Verunreinigungen siehe oben in der Anmerkung.

Acid. carminicum pur.

Carminsäure ($C_{17}H_{18}O_{10}$. Molecular-Gew. = 382).

Rothes Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit: 1 g löst sich in 2 ccm Wasser vollständig. Ein Zusatz von 20 ccm 95% Alkohol bewirkt in vorstehender Lösung keine erhebliche Ausscheidung.

Quantitative Bestimmung.

Die Carminsäure ist der Farbstoff der Cochenille. Nach der Methode von Penny wird dieser Farbstoff wie folgt bestimmt:

1 g **Cochenille** wird mit ca. 5 g Aetzkali, gelöst in 20 ccm dest. Wasser, eine Stunde digerirt, dann mit Wasser bis auf 100 ccm verdünnt und davon 10 ccm so lange mit einer Lösung von 1 g Ferridcyankalium in 99 ccm Wasser versetzt, bis die Purpurfarbe verschwunden und in eine gelbbraune übergegangen ist.

Nach Löwenthal (Zeitschr. für analyt. Chemie 1876, S. 179, oder Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, S. 357) wird der Farbenwerth der Cochenille durch Titrirung mit übermangansaurem Kalium ermittelt.

Beide Methoden sollen bei vergleichenden Untersuchungen gute Resultate geben.

Anwendung.

Die Carminsäure findet als Tinctionsmittel bei mikroskopischen Untersuchungen Anwendung; gewöhnlich wird aber hier nicht die Acid. carminic. pur., sondern die unreine Säure, das Carmin des Handels genommen.

Die verschiedensten Carmintincturen für mikroskopische Zwecke sind u. A. beschrieben in: Frey, das Mikroskop, Leipzig bei Engelmann 1877, S. 92ff.

Handelssorten.

Es kommen unter der Bezeichnung „Acid. carminic." Präparate in den Handel, welche statt fest halbflüssig sind und sich in Wasser und Alkohol vollständig trübe lösen, daher sehr stark verunreinigt sind. Die Färbekraft solcher Präparate des Handels ist sehr verschieden. Der Verf. konnte mit 3 Tropfen einer $^1/_2$ procentigen, stark alkalischen, reinen Carminsäurelösung ca 50 ccm Wasser sehr schön und intensiv purpurroth färben, während dasselbe Quantum einer von auswärts bezogenen Acid. carminic. das Wasser nur schwach färbte. Letzteres Präparat löste sich sehr unvollständig in Wasser.

Acid. chloricum pur.

Chlorsäure (ClO_3H. Molecular-Gew. = 84,5).

Farblose Flüssigkeit von 1,20 spec. Gewicht.

Anmerkung. Concentrirte Acid. chloric. nimmt in Folge einer Chlorabscheidung auf Lager rasch eine schwach gelbliche Färbung an.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: Mehrere Gramm der Säure werden, nachdem sie mit Wasser verdünnt sind, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs erwärmt, alsdann giebt man diese Flüssigkeit nach und nach in kleinen Portionen in den Marsh'schen Apparat, um das etwaige Auftreten eines Arsenspiegels zu beobachten.

Baryt: 5 g, mit 50 ccm Wasser verdünnt, geben auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure innerhalb einiger Minuten nur eine Trübung.

Metalle: 3 ccm werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und nach dem Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs eingedampft; der Rückstand darf weder mit Schwefelwasserstoffwasser, noch mit Ammon und Schwefelammon einen Niederschlag geben.

Anmerkung. Eine schwache grüne Färbung auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon (Spur Eisen) dürfte kaum zu beanstanden sein.

Quantitative Bestimmung.

Die Chlorsäure und die chlorsauren Salze zersetzen sich durch Digestion mit starker Salzsäure und Jodkalium, und kann das dabei ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natrium titrirt werden. Die Methode findet sich in den Lehrbüchern der Titrirmethode beschrieben. Siehe u. A.: Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, (Braunschweig bei Vieweg 1886) S. 342; ferner den Abschnitt über „Kalium chloric. puriss." in dieser Schrift, oder Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 532.

Anwendung.

Die Chlorsäure ist zur Zerstörung der organischen Stoffe von Jeserich an Stelle des chlorsauren Kalis empfohlen.

Handelssorten.

Die Chlorsäure kommt mit verschiedenem Gehalte in den Handel. Bei der Verwendung zur chemischen Analyse muss insbesondere auf Arsen geprüft werden; auch ein zu grosser Barytgehalt darf nicht vorhanden sein. (Pharm. Ztg. 1889, S. 275.)

Acid. chromicum puriss.

Chromsäure-Anhydrid (CrO_3. Molecular-Gew. = 100,5).

Grosse, trockene, rothe Nadeln.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: 2 g geben mit 20 ccm Wasser eine klare Lösung, welche auf Zusatz von einigen ccm Salzsäure und einigen Tropfen Chlorbariumlösung nach 10 Minuten keine Veränderung zeigt.

Anmerkung. Die Chromsäure-Sorten des Handels haben meistens einen starken Gehalt an freier Schwefelsäure oder an schwefelsauren Salzen. Näheres über diesen Gegenstand berichtet Vulpius im Archiv der Ph. 1886, S. 965. Obige reine Chromsäure, welche nach bekannten Methoden früher schon im Kleinen für Laboratoriumszwecke hergestellt wurde, ist erst seit einigen Jahren in den Handel eingeführt. Zur Prüfung der Chromsäure auf Schwefelsäure kann man die Chromsäure durch Erwärmen mit Alkohol auch zuerst reduciren und dann mit Chlorbarium prüfen. (Siehe unter Kaliumbichromat.)

Quantitative Bestimmung.

Chromsäure und ihre Verbindungen werden entweder unter Zuhülfenahme von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium oder durch Destillation mit Salzsäure bestimmt.

Nach der ersteren Methode fügt man zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Chromats oder der Chromsäure so lange von einer gestellten Eisenoxydulsalzlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer weissen Porzellanplatte mit rothem Blutlaugensalz eine Blaufärbung giebt ($1\ Cr\ O_3 = 3\ Fe\ O$), oder man bringt das Eisensalz in fester Form zur Chromsäurelösung und verfährt sonst wie vorstehend angegeben. Die Beschreibung der Methode befindet sich u. A. in Mohr's Titrirmethode 1886, S. 273.

Nach dem zweiten Verfahren destillirt man die Chromate mit Salzsäure, fängt das freie Chlor in Jodkaliumlösung auf und titrirt das in letzterer entstandene Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung in derselben Weise, wie dies im Abschnitte: Kalium chloric. angegeben ist.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung ist gleich 0,0049113 Kaliumbichromat oder 0,003339 $Cr\ O_3$.

Die geringeren Sorten Chromsäure des Handels enthalten statt freier Chromsäure oft reichliche Mengen Kaliumbichromat und schwefelsaures Kalium; es ist alsdann zur Ermittelung der Qualität auch eine Schwefelsäurebestimmung und eine Kalibestimmung auszuführen. Behufs der Untersuchung auf Kali etc. glüht man die Chromsäure, zieht mit Wasser aus und verdunstet, wobei nur Spuren Rückstand verbleiben sollen.

Anwendung.

Die Chromsäure wird als Oxydationsmittel bei organischen Zersetzungen im Gemisch mit Essigsäure gebraucht und dient auch in der anorganischen Analyse zu Oxydationen. (Kohlenstoffbestimmung und Schwefelbestimmung mit Chromsäure siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 463, ferner Berl. Berichte 1888, Bd. II, S. 2910. Phosphorbestimmung mit Chromsäure siehe Chem. Ztg. 1887, I. 98.) Lösungen von Chromsäure dienen zu den verschiedensten mikroskopischen Untersuchungen, insbesondere als Erhärtungsmittel; es soll für letztere Zwecke das Präparat möglichst rein und schwefelsäurefrei sein. (Frey, das Mikroskop, Leipzig bei Engelmann 1877, S. 79.)

Handelssorten.

Neben der oben beschriebenen Acid. chromic. puriss. kommen noch Acid. chromic. pur. und Acid. chromic. techn. in den Handel, welche sich durch einen Gehalt an Schwefelsäure oder schwefelsauerem und doppelchromsaurem Kalium oder Natrium von der reinen Säure unterscheiden. Der Verf. hat in Acid. chromic. technic. über 30% schwefelsaures Kalium gefunden.

Acid. citric. puriss.

Siehe unter Acid. tartaric. puriss.

Acid. hydrobromic. puriss.

Bromwasserstoffsäure (H Br. Molecular-Gew. = 81).

Klare und farblose Flüssigkeit von 1,38 spec. Gew. und einem H Br-Gehalte von ca. 40%.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Ueber Rückstandsbestimmung vergl. auch den Abschnitt „Acid. hydrochloric. pur."

Schwefelsäure: 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbarium zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

Anmerkung. Die Schwefelsäure kann ferner nach dem Verdunsten der H Br in derselben Weise, wie dies unter „Acid. hydrochloric. pur." beschrieben ist, nachgewiesen werden.

Arsen, schwere Metalle, Thonerde und Kalk: Prüfung wie bei „Acid. hydrochloric. pur."

Salzsäure: 2 Tropfen der Säure werden, nachdem sie mit 4 ccm Wasser verdünnt sind, mit Silbernitratlösung ausgefällt. Nach dem Durchschütteln giebt man ca. 6 ccm Ammoniumcarbonatlösung hinzu, digerirt mehrere Minuten in der Wärme und filtrirt klar ab. Das Filtrat darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure höchstens eine schwache Trübung zeigen.

Anmerkung. Vorstehende Prüfung, welche darauf beruht, dass das Chlorsilber in heisser Ammonsesquicarbonatlösung löslich ist, das Bromsilber dagegen nur in sehr geringen Spuren (Jodsilber ist un-

löslich), ist auch von der Pharm.-Commission des deutschen Apothekervereins für die Prüfung der **Bromide** (Kaliumbromid etc.) als brauchbar anerkannt, und soll wie folgt ausgeführt werden: „0,1 g des Bromids, in 10 ccm Wasser gelöst und mit 4 ccm der Ammoniumcarbonatlösung (aus 1 Th. Ammoniumcarbonat, 1 Th. Aetzammoniak von 0,960 spec. Gew. und 3 Th. Wasser) gemischt, sodann auf Zusatz von 12 ccm Zehntelnormal-Silberlösung kurze Zeit auf 50—60° erwärmt, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches beim Ansäuern mit Salpetersäure nur schwach opalisirend getrübt werden darf". Bemerkt wird zu dieser Prüfung, dass eine unbedeutende Opalescenz nach dem Ansäuern mit Salpetersäure stets eintritt, da Bromsilber nicht absolut unlöslich ist im Ammoniumcarbonat. Bei einem Gehalte von 1% Chlorid entsteht aber im Filtrat beim Ansäuern eine starke, allmählich in Undurchsichtigkeit übergehende Opalescenz. (Archiv d. Pharm. 1888, S. 377.) Diese Prüfung giebt also nur annähernde Resultate. Ueber den quantitativen Nachweis der Chloride neben Bromiden vergl. den Abschnitt: „Kalium bromat." in dieser Schrift. Handelt es sich um den Nachweis geringster Mengen von Chlorid, so dürfte die Methode von Koninck zweckmässig sein (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885, S. 376), welche sogar das früher meist angewendete Chromylchloridverfahren an Genauigkeit übertreffen soll. Nach Koninck wird die Chloride, Bromide und Jodide enthaltene Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und, nachdem er vollständig ausgewaschen ist, einige Minuten lang mit seinem 4—5fachen Volum einer ca. 10 procentigen Ammonsesquicarbonatlösung in der Kälte behandelt. Man filtrirt nun ab und setzt zu dem Filtrat einen Tropfen Bromkaliumlösung. Sind nur merkliche Spuren von Chlorid vorhanden, so entsteht ein deutlicher Niederschlag. Eine leichte Trübung darf eintreten. Waren Jodate vorhanden, so muss der Silberniederschlag mit schwefliger Säure behandelt werden.

Eine zweckmässige Methode zur Prüfung von **Brom** (auch von Bromwasserstoffsäure) auf Chlor hat ferner Duflos vorgeschlagen: Man führt einige Gramm des zu prüfenden Broms durch Uebergiessen mit Wasser und Zutröpfeln der nöthigen Menge Ammoniak in Brom-ammonium über, digerirt die Flüssigkeit mit überschüssigem, reinem, kohlensaurem Baryt, filtrirt, dampft zur Trockene ab und glüht gelinde, (um das beim Behandeln des Broms gebildete unterbromigsaure Salz in Brombaryum überzuführen). Der Rückstand muss sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol lösen (Brombaryum). Chlorbaryum ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Jodwasserstoffsäure und Jod: Zu 5 Tropfen der Säure giebt man 5 ccm Wasser, 5 ccm Aetzammon (0,960) und einen Tropfen Silbernitratlösung. Nach dem Umschütteln muss die Mischung klar sein oder darf höchstens nur so getrübt erscheinen, dass ihre Durchsichtigkeit nicht total gestört ist.

Anmerkung. Eine einfache Methode, welche noch $^1/_{50}$% Jod anzeigt, und welche auch in ihrem Princip bei Untersuchung der

Bromwasserstoffsäure angewendet werden kann, giebt Biltz zur Untersuchung von **Brom.** Man verfährt wie folgt: Man löst das zu prüfende Brom in 40 Th. Wasser auf, giesst dieses Bromwasser, unter Zurücklassung eines kleinen Theils, auf genügende Menge Eisenpulver, schüttelt etwa eine Minute, lässt klar absetzen, giesst die farblose Flüssigkeit vom Eisen ab, vermischt sie in einem Reagenscylinder mit Stärkelösung und lässt nun einige Tropfen Bromwasser vorsichtig obenauf fliessen. Bei Anwesenheit von Jodeisen wird sich dann unterhalb der oberen gelben Flüssigkeit sofort eine blaue Zone von Jodstärke bilden.

Die Pharm. Germ. II. lässt zur Prüfung der Bromide auf Jod die Lösung (1 : 10) der ersteren mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und mit wenig Chloroform versetzen; das Chloroform darf sich nach dem Umschütteln der Flüssigkeit nicht violett färben.

Quantitative Bestimmung.

Der Gehalt einer reinen Bromwasserstoffsäure kann volumetrisch und aus dem spec. Gewicht ermittelt werden.

Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure bei + 15° (Wright).

Vol.-Gew.	Proc. HBr	Vol.-Gew.	Proc. HBr	Vol.-Gew.	Proc. HBr
1,000	0	1,159	20	1,365	40
1,038	5	1,204	25	1,445	45
1,077	10	1,252	30	1,515	50
1,117	15	1,305	35		

Quantitative Untersuchung der Bromide siehe auch unter „Kaliumbromat."

Anwendung.

Bromwasserstoffsäure löst schon bei mässiger Concentration alle künstlichen und natürlichen einfachen Schwefelmetalle auf. Quecksilber, Kupfer und Blei löst sie unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Sie soll zu Schwefelbestimmungen besonders geeignet sein. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1883, S. 79.) Gegen organische Verbindungen ist das Verhalten der HBr ähnlich demjenigen der HCl.

Handelssorten.

Es kommen Qualitäten von verschiedenem spec. Gew. (bis zu 1,49 spec. Gew.) in den Handel. Die sogen. Acid. hydrobromic. Fothergill dient nur arzneilichen Zwecken; sie enthält oft bedeutende Mengen Kaliumbitartarat und darf nicht mit der Säure für analytische Zwecke verwechselt werden. (Pharm. Ztg. 1888, S. 25.)

Acid. hydrochloric. purum conc.

Chlorwasserstoffsäure (HCl. Molecular-Gew. = 36,4).

Enthält ca. 38 Procent HCl. Die Salzsäure ist klar und farblos und nach dem Verdünnen mit Wasser ohne Geruch. Spec. Gew. 1,19.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: a) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbarium zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

b) 100 g sind frei von Schwefelsäure oder enthalten höchstens 1 mg H_2SO_4. Zu dieser Probe werden 500 g langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure bestimmt und berechnet.

Anmerkung. Bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochl. puriss. des Handels habe ich fast kein einziges Muster nach oben angegebener genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaction. Jedenfalls kann man verlangen, dass der Schwefelsäuregehalt im reinen Präparate des Handels nur ein höchst minimaler ist, und habe ich, um eine Grenze zu ziehen, obige quantitative Bestimmung in die Prüfungsmethode aufgenommen.

Bezüglich des Nachweises der Schwefelsäure mögen an dieser Stelle die Untersuchungen von Biltz (Archiv der Pharm. 1874, II, S. 149 ff.) erwähnt werden. Nach Biltz verhindern Essigsäure und ihre Salze die Barytreaction am wenigsten, am meisten die Salzsäure, Salpetersäure und die sauren salpetersauren Flüssigkeiten, in der Mitte stehen die Chlormetalle und die neutralen salpetersauren Salze.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Wenn man die starke reine Salzsäure in grösseren Mengen verdunstet, so zeigen sich fast immer Spuren von Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus den Glas- oder Porzellangefässen und Schwefelsäure). Beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale erhielt ich gewöhnlich ca. 1 mg Rückstand. (Vergl. auch Anmerkung bei Acid. nitric.)

Die Herstellung einer absolut chemisch reinen Säure ist schwierig; ich habe mit verschiedenen anderen Fabriken wegen Beschaffung eines durchaus reinen Präparates vergeblich verhandelt.

In guten Handelspräparaten sind die Verunreinigungen sehr minimal, sodass letztere bei der Verwendung der Säuren zur Analyse in den meisten Fällen gar nicht in Betracht gezogen werden. Ich habe es trotzdem für wichtig gehalten, auf diese Spuren von Verunreinigungen aufmerksam zu machen und habe zugleich bei Feststellung der Flüchtigkeit oder bei Prüfung auf Schwefelsäure die Mengen, welche zur Untersuchung zu nehmen sind, vorgeschrieben, damit geringwerthige und mit weniger Sorgfalt bereitete Handelspräparate, wie sie so oft unter der Bezeichnung „purum" in den Handel kommen, besser als bislang erkannt werden.

Arsen, schwere Metalle, Thonerde und Kalk:

a) 10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach 1 stündigem Stehen (sowohl in der Kälte als in der Wärme) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring (Arsen).

Anmerkung. Vorstehende Prüfung auf Arsen ist von der Pharm. Commission des Deutschen Apoth.-Vereins näher besprochen (vergl. Archiv für Pharm. 1886, S. 945). Eine Salzsäure, welche diese Probe aushält, ist für die meisten analytischen Zwecke gut. Für besondere gerichtlich chemische Untersuchungen ist Salzsäure nothwendig, welche sich bei Prüfung einer grösseren Menge (mehrere Liter), nach Eindunsten unter Zusatz von chlorsaurem Kali, im Marsh'schen Apparat als absolut arsenfrei erweisen soll. Eine solche Säure wird nach Otto und nach Beckurts am besten durch genügendes Behandeln von gewöhnlicher Salzsäure mit Schwefelwasserstoff oder mit Eisenchlorid und nachherige Destillation erhalten (vergl. Chem. Industrie 1886, S. 277).

Zur Prüfung der Salzsäure auf die geringsten Spuren von Arsen sind in der Literatur eine Anzahl von sehr scharfen Methoden angegeben: als die zuverlässigste erscheint mir die Prüfung mit dem Marsh'schen Apparat. Nach Otto (Ausmittelung der Gifte, Braunschweig bei Vieweg 1884, S. 146 ff.) wird ein bestimmtes Quantum der Säure nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von so viel Wasser, dass das spec. Gew. höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht. Die Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Ausführung der As-Prüfung mit dem Marsh'schen Apparate zu beobachten sind, finden sich u. A. in Otto l. c. S. 167 ff. angegeben. Siehe darüber auch in dieser Schrift den Abschnitt Ferrum sesquichlorat. Prüfung auf „Arsen".

Was nun die weiteren Methoden zur Auffindung von Spuren Arsen betrifft, so beruhen eine Anzahl derselben ebenfalls auf der Entwickelung von Arsenwasserstoff, welch letzterer aber nicht durch den Marsh'schen Apparat, sondern durch seine Einwirkung auf Silber-

nitratlösung oder Quecksilberchloridlösung erkannt werden soll. Umfangreiche vergleichende Untersuchungen sind über diese Methoden im Archiv der Pharm. 1889, S. 1 ff. von Flückiger veröffentlicht. Flückiger kommt nach seinen Untersuchungen zu der Ansicht, dass von diesen Methoden diejenige nach Gutzeit sehr zuverlässig und scharf sei. Sie wird wie folgt ausgeführt:

In ein enghalsiges Kölbchen von 50 ccm Inhalt giebt man 1 g Zinc. metall. puriss. und 4 ccm der vorher auf ca. 7 % verdünnten HCl. In den ca. $1^1/_2$ cm weiten Hals des Fläschchens werden 2 Filtrirpapierscheibchen gesteckt, um durch die H-Entwickelung mitgerissenen Wasserdampf zurückzuhalten und über die Mündung dreht man ein Stückchen Filtrirpapier, das zuvor mit einem Tropfen einer concentrirten, d. h. vollständig gesättigten Silberlösung, welche mit Salpetersäure wenig angesäuert ist, betupft ist. Die Reaction ist in einem wenig belichteten Raum vorzunehmen. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen darf sich auf der mit Silbernitrat betupften Stelle des Papiers kein gelber und auch kein schwarzer Fleck bilden, widrigenfalls Arsen zugegen wäre. (Bei Gegenwart von Arsen zeigt sich ein gelber Fleck, der durch Wasseraufnahme schwarz wird. Nach Polleck und Thümmel verläuft die Einwirkung des Arsenwasserstoffes auf conc. Silbernitratlösung nach folgender Gleichung:

$$AsH_3 + 6NO_3Ag = 3NO_3H + AsAg_3(NO_3Ag)_3.$$

Durch Wasser wird das gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:

$$AsAg_3(NO_3Ag)_3 + 3H_2O = 3NO_3H + As(OH)_3 + 6Ag.)$$

Bei Ausführung dieser Prüfung sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten und soll insbesondere die Wasserstoffentwickelung nur schwach sein.

Da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern, so muss vollständig reines Zink angewendet werden, und die Salzsäure muss frei von schwefliger Säure sein event. von dieser vorher befreit werden (durch Brom). Beobachtet man nicht alle Vorsichtsmaassregeln, so kann man mit der Gutzeit'schen Methode leicht zu falschen Resultaten gelangen. Vergl. darüber auch Pharm. Ztg. 1889, S. 275, ferner die Abhandlungen von Flückiger l. c. und Otto l. c. S. 147, an welchen Stellen ferner bewiesen wird, dass die Ausführung der Gutzeit'schen Probe, wie sie die Pharm. Germ. II vorschreibt, zu falschen Resultaten führt.

Von weiteren Arsenprüfungsmethoden, welche etwas weniger scharf sind als die genannten (mit der Gutzeit'schen Probe wird noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 erkannt), nenne ich diejenige von Schlickum mit Natriumsulfit und Zinnchlorür (Chem. Industrie 1886, S. 92). Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{20}$ mg arseniger Säure. Ferner die Methode von Bettendorf, nach welcher man in einem Reagircylinder 7—8 ccm der rauchenden Säure mit ca. 1,0 Zinnchlorür bis zum

Aufkochen erhitzt; bei Gegenwart von stärkeren Spuren Arsen erfolgt Braunfärbung oder wie z. B. in roher stark arsenhaltiger Salzsäure brauner Niederschlag (metallisches Arsen).

Die Pharm. Germ. III lässt die Salzsäure wie folgt auf Arsen prüfen: Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm **Zinnchlorürlösung** (5 Th. krystallisirtes Zinnchlorür werden mit 1 Th. Salzsäure zu einem Brei angerührt, und letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtrirt) versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

b) 20 g Salzsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Ammon schwach übersättigt, einige Tropfen Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch auch nach längerem Stehen keine Veränderung, insbesondere keine dunkle Färbung entsteht (schwere Metalle etc.).

c) 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanatlösung keine röthliche Färbung (Eisen).

d) Man verdünnt 20 g Salzsäure mit ca. 200 ccm Wasser, erwärmt die Flüssigkeit und leitet ca. 5 Minuten Schwefelwasserstoff ein; auch nach längerem Stehen darf sich kein Niederschlag von Schwefelmetallen zeigen.

Schweflige Säure: eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit wird auf Zusatz einiger ccm der vorher verdünnten Salzsäure nicht entfärbt.

Chlor: 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt; es tritt keine blaue Färbung ein.

Bromwasserstoffsäure: siehe unter „Handelssorten".

Quantitative Bestimmung.

Die reine Salzsäure wird, nach dem Verdünnen mit Wasser (1 : 100) gewichtsanalytisch mit salpetersaurem Silber oder maassanalytisch mit Normalalkalilauge bestimmt. Am einfachsten lässt sich der Gehalt aus dem spec. Gew. ermitteln. (Vergl. Tabelle S. 18.)

Anwendung.

Die Salzsäure löst Metalle, Schwefelmetalle, Oxyde, Superoxyde und Salze unter Zersetzung, sie findet daher in der qualitativen und quantitativen Analyse vielfach Anwendung. Sie dient zum Nachweis des Silbers und in der gerichtlich-chemischen Analyse zum Zersetzen der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Für letztere Zwecke muss eine absolut **Arsen-freie Salzsäure** angewendet werden (vergl. Anmerkung bei Prüfung auf „Arsen etc." in diesem Kapitel).

Volumgewicht der **Salzsäure** und Gehalt an **HCl** und an **Cl** bei 15° (Ure).

Vol.-Gew.	Salzsäure-gas	Chlorgehalt	Vol.-Gew.	Salzsäure-gas	Chlorgehalt
1,2000	40,777	39,675	1,1000	20,388	19,837
1,1982	40,369	39,278	1,0980	19,980	19,440
1,1964	39,961	38,882	1,0960	19,572	19,044
1,1946	39,554	38,485	1,0939	19,165	18,647
1,1928	39,146	38,089	1,0919	18,757	18,250
1,1910	38,738	37,692	1,0899	18,349	17,854
1,1893	38,330	37,296	1,0879	17,941	17,457
1,1875	37,923	36,900	1,0859	17,534	17,060
1,1857	37,516	36,503	1,0838	17,126	16,664
1,1846	37,108	36,107	1,0818	16,718	16,267
1,1822	36,700	35,707	1,0798	16,310	15,870
1,1802	36,292	35,310	1,0778	15,902	15,474
1,1782	35,884	34,913	1,0758	15,494	15,077
1,1762	35,476	34,517	1,0738	15,087	14,680
1,1741	35,068	34,121	1,0718	14,679	14,284
1,1721	34,660	33,724	1,0697	14,271	13,887
1,1701	34,252	33,328	1,0677	13,863	13,490
1,1681	33,845	32,931	1,0657	13,456	13,094
1,1661	33,437	32,535	1,0637	13,049	12,697
1,1641	33,029	32,136	1,0617	12,641	12,300
1,1620	32,621	31,746	1,0597	12,233	11,903
1,1599	32,213	31,343	1,0577	11,825	11,506
1,1578	31,805	30,946	1,0557	11,418	11,109
1,1557	31,398	30,550	1,0537	11,010	10,712
1,1537	30,990	30,153	1,0517	10,602	10,316
1,1515	30,582	29,757	1,0497	10,194	9,919
1,1494	30,174	29,361	1,0477	9,786	9,522
1,1473	29,767	28,994	1,0457	9,379	9,126
1,1452	29,359	28,567	1,0437	8,971	8,739
1,1431	28,951	28,171	1,0417	8,563	8,332
1,1410	28,544	27,772	1,0397	8,155	7,935
1,1389	28,136	27,376	1,0377	7,747	7,538
1,1369	27,728	26,979	1,0357	7,340	7,141
1,1349	27,321	26,583	1,0337	6,932	6,745
1,1328	26,913	26,186	1,0318	6,524	6,348
1,1308	26,505	25,789	1,0298	6,116	5,951
1,1287	26,098	25,392	1,0279	5,709	5,554
1,1267	25,690	24,996	1,0259	5,301	5,158
1,1247	25,282	24,599	1,0239	4,893	4,762
1,1226	24,874	24,202	1,0220	4,486	4,365
1,1206	24,466	23,805	1,0200	4,078	3,968
1,1185	24,058	23,408	1,0180	3,670	3,571
1,1164	23,650	23,012	1,0160	3,262	3,174
1,1143	23,242	22,615	1,0140	2,854	2,778
1,1123	22,834	22,218	1,0120	2,447	2,381
1,1102	22,426	21,822	1,0100	2,039	1,984
1,1082	22,019	21,425	1,0080	1,631	1,588
1,1061	21,611	21,028	1,0060	1,124	1,191
1,1041	21,203	20,632	1,0040	0,816	0,795
1,1020	20,796	20,235	1,0020	0,408	0,397

Handelssorten.

Neben Acid. hydrochloric. pur. findet sich im Handel die **rohe Salzsäure.** Als Verunreinigungen der rohen Salzsäure werden in der Literatur u. A. genannt: Schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlor, Brom, Jod, Fluorwasserstoff, Arsen, Eisen, Kalk und Alkalien. Alcock (Pharm. Post 1888, No. 37, S. 587) fand in gewöhnlicher gelber Salzsäure des Handels oft grosse Mengen Schwefelsäure. Ein Muster zeigte 3,34 % H_2SO_4, ein anderes 9,97 % H_2SO_4.

Bezüglich Acid. hydrochl. pur. macht Schröder noch darauf aufmerksam, dass er unangenehmen Geruch und zu starke Einwirkung auf Chamäleon beobachtet habe; eine Säure, welche diese Mängel zeige, sei wahrscheinlich mit organischen Chloriden verunreinigt. (Archiv der Pharm. 85, S. 386.)

Lohmann (Pharm. Ztg. 1889, S. 275) fand viele Proben reiner Salzsäure des Handels zinnhaltig. Hager (Pharm. Ztg. 1887, *32*, 98) lässt Salzsäure auf Bromwasserstoffsäure prüfen und giebt dazu eine scharfe Methode. Ueber eine mit Chlor verunreinigte Salzsäure des Handels vergl. Pharm. Ztg. 1888, S. 25, ferner Repertor. der Chemiker Ztg. 1889, S. 241. Ueber eine mit Theersubstanzen verunreinigte Salzsäure vergl. Archiv der Pharm. 1887, S. 1064.

Acid. hydrofluoric. fumans puriss.

Fluorwasserstoffsäure (H Fl. Molecular-Gew. = 20).

Die Flusssäure erscheint in einem 1—2 cm weiten Reagensglase farblos, greift sehr stark das Glas an und raucht an der Luft.

Anmerkung. Zuweilen ist die reine Flusssäure nicht ganz farblos (wahrscheinlich durch das längere Stehen in Kautschukflaschen).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen nach dem Verdunsten und Glühen im Platintiegel einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Bei einem vorsichtig hergestellten Präparate soll nach dem Verdunsten von 50 g und schwachem Glühen höchstens 1—2 mg Rückstand verbleiben. Solche minimale Spuren von Rückstand zeigen sich auch bei anderen starken Säuren fast allgemein. (Vergl. Anmerkung bei Acid. hydrochloric.)

Schwefelsäure: 2 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, alsdann Salzsäure und einige Tropfen Chlorbariumlösung zugesetzt; innerhalb 5 Minuten entsteht kein Niederschlag.

Arsen, schwere Metalle und Erden etc.: 10 g werden auf 40 ccm verdünnt, erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch kein gelber (Arsen) und auch kein dunkel gefärbter Niederschlag (schwere Metalle) entsteht.

5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit Ammon übersättigt, Schwefelammon, kohlensaures Ammon und phosphorsaures Ammon zugegeben, wodurch keine Trübung entsteht.

Siliciumfluorwasserstoff: siehe unter quantitative Bestimmung.

Quantitative Bestimmung.

Die reine wässerige Fluorwasserstoffsäure lässt sich durch Titriren mit Normalalkali bestimmen. Hat man Schwefelsäure und Flusssäure frei in wässeriger Lösung, so bestimmt man am besten in einer Portion die Acidität mittelst Normalalkalilauge, in einer anderen die Schwefelsäure gewichtsanalytisch und findet die Fluorwasserstoffsäure aus der Differenz. (Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 1875, I. Bd., S. 643.)

Die Bestimmung des Kieselfluorwasserstoffs in der Flusssäure geschieht durch Ausfällen mit einer genügenden Menge eines Kaliumsalzes. Das Kieselfluorkalium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Es kann hier die Methode in Anwendung gebracht werden, welche bei Untersuchung der Kieselfluorwasserstoffsäure gebräuchlich ist. Man setzt der verdünnten Säure Chlorkalium und Weingeist zu, wäscht den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium mit verdünntem Weingeist aus, trocknet bei 100° und wägt.

Bei Untersuchung der Fluorwasserstoffsäure muss der Weingeist besonders vorsichtig in nicht zu grosser Menge zugesetzt werden, damit kein Chlorkalium oder Fluorkalium ausfällt.

Zur ungefähren Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure in der Flusssäure dürfte das Fällen mit Chlorkalium aus wässeriger Lösung und in der Kälte genügen.

Vergleiche über die Methode auch Fresenius, Anleitung zur qualit. chem. Analyse, 6. Aufl. pag. 400 und 431.

Anwendung.

Die Fluorwasserstoffsäure dient zum Aufschliessen der Silikate und jetzt in den Gährungsgewerben zur Erzielung einer reineren

Gährnng und grösseren Ausbeute; Flusssäure oder deren Salze wirken selbst in sehr verdünntem Zustande tödtend auf Milchsäure-Bakterien, nicht aber auf Hefe.

Handelssorten.

Neben der reinen Fluorwasserstoffsäure findet sich noch solche für technische Zwecke im Handel. Letztere ist häufig stark arsen-, siliciumfluorwasserstoff- und schwefelsäurehaltig.

Acid. hydrojodicum pur.

Jodwasserstoffsäure (HJ. Molecular-Gew. = 128).

Farblose Flüssigkeit, welche durch Sauerstoffaufnahme an der Luft bald gelb wird. Spec. Gew. 1,50.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 5 g hinterlassen beim Erhitzen höchstens Spuren von Rückstand.

Metalle und Erden: 10 g werden mit 100 ccm Wasser verdünnt; nach dem Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in diese Flüssigkeit darf sich kein gefärbter Niederschlag zeigen; ebenso zeigt sich nach Zugabe von Ammon, Schwefelammon und oxalsaurem Ammon zu der verdünnten Jodwasserstoffsäure kein Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure: Um auf einfache Weise zu untersuchen, ob grössere Mengen der genannten Stoffe zugegen sind, neutralisirt man die Jodwasserstoffsäure mit reinem Kalihydroxyd, verdampft zur Trockene und behandelt das auf diese Weise erhaltene Jodkalium, nachdem es zerrieben und getrocknet ist, mit 12 Th. 92procentigem Spiritus, worin es sich lösen muss. Bromkalium und besonders Chlorkalium sind bekanntlich in Spiritus schwer löslich und würden daher bei dieser Behandlung zum grössten Theile zurückbleiben.

Anmerkung. Die Thatsache, dass Chlorsilber in Ammon leicht löslich ist, Bromsilber dagegen viel weniger leicht, während Jodsilber sich in Ammon fast gar nicht löst, kann ebenfalls zum Nachweis der Chlorwasserstoffsäure benutzt werden. Man fällt die verdünnte Jodwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silber, giebt überschüssiges Ammon zu, schüttelt durch und filtrirt. Lässt die ablaufende Flüs-

sigkeit beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag entstehen, so war in der Jodwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure zugegen. Eine Trübung muss gestattet werden.

Ueber den Nachweis von Chlor und Brom in Jod und Jodverbindungen siehe auch unter „Jodum resublimat." und unter „Kalium jodatum" in dieser Schrift. Ueber die quantitative Bestimmung einer etwaigen Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure mit HCl oder HBr siehe ferner: Fresenius, Handbuch der quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 481 ff. und S. 661 ff.

Schwefelsäure: Prüfung wie bei Acid. hydrobromic.

Quantitative Bestimmung.

Der Gehalt wird durch das spec. Gew. oder alkalimetrisch bestimmt.

Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure bei + 15° (Wright).

Vol.-Gew.	Proc. HJ	Vol.-Gew.	Proc. HJ	Vol.-Gew.	Proc. HJ
1,000	0	1,187	20	1,438	40
1,045	5	1,239	25	1,533	45
1,091	10	1,296	30	1,650	50
1,138	15	1,361	35	1,700	52

Weitere Methoden zur quantitativen Bestimmung der Jodwasserstoffsäure sind in Fresenius, Quantit. Analyse, Bd. I, S. 481 ff. und S. 661 ff. angegeben. Siehe ferner in dieser Schrift den Abschnitt „Kalium jodatum".

Anwendung.

Die Jodwasserstoffsäure ist ein kräftiges Reductionsmittel und wird bei vielen organischen Synthesen angewendet. Zur Bestimmung und zum Nachweis der salpetrigen Säure ist von Kuhlmann Jodwasserstoffsäure vorgeschlagen. (Repertor. der Chem. Ztg. 1888, S. 269.)

Handelssorten.

Dieselben zeigen ein spec. Gew. von 1,50 und 1,70. Sie sind durch O-Aufnahme meistens gelb gefärbt. Diese Zersetzung der HJ durch den O der Luft erfolgt in verdünnter und concentrirter Lösung leicht; das dabei frei werdende Jod bleibt anfangs in Lösung und krystallisirt, nachdem die Lösung gesättigt ist, heraus. Verfälschungen der Handelssorten hat Verf. noch nicht beobachtet.

Acid. hydro-silicico-fluoric. puriss.

Kieselfluorwasserstoffsäure ($Si Fl_6 H_2$. Molecular-Gew. = 144).

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 5 g verflüchtigen sich beim Erhitzen in der Platinschale vollständig.

Metalle etc.: a) 5 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt, etwas Salzsäure und darauf Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt; es entsteht kein Niederschlag.

b) 5 g mit 10 ccm Wasser verdünnt, geben nach Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Strontium innerhalb 5 Minuten keine Trübung.

Quantitative Bestimmung.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung siehe den Abschnitt Acid. hydrofluoric. fumans.

Zur Ermittelung des Gehaltes nach dem spec. Gew. dient folgende Tabelle:

Volumgewicht der **Kieselfluorwasserstoffsäure** und Gehalt an $H_2 Si Fl_6$ bei 17,5 (Stolba).

Volum-Gew.	Proc. $H_2 Si Fl_6$	Volum-Gew.	Proc. $H_2 Si Fl_6$	Volum-Gew.	Proc. $H_2 Si Fl_6$	Volum-Gew.	Proc. $H_2 Si Fl_6$
1,3162	34,0	1,2285	25,5	1,1466	17,0	1,0704	8,5
1,3109	33,5	1,2235	25,0	1,1419	16,5	1,0661	8,0
1,3056	33,0	1,2186	24,5	1,1373	16,0	1,0618	7,5
1,3003	32,5	1,2136	24,0	1,1327	15,5	1,0576	7,0
1,2951	32,0	1,2087	23,5	1,1281	15,0	1,0533	6,5
1,2898	31,5	1,2038	23,0	1,1236	14,5	1,0491	6,0
1,2846	31,0	1,1989	22,5	1,1190	14,0	1,0449	5,5
1,2794	30,5	1,1941	22,0	1,1145	13,5	1,0407	5,0
1,2742	30,0	1,1892	21,5	1,1100	13,0	1,0366	4,5
1,2691	29,5	1,1844	21,0	1,1055	12,5	1,0324	4,0
1,2639	29,0	1,1796	20,5	1,1011	12,0	1,0283	3,5
1,2588	28,5	1,1748	20,0	1,0966	11,5	1,0242	3,0
1,2537	28,0	1,1701	19,5	1,0922	11,0	1,0201	2,5
1,2486	27,5	1,1653	19,0	1,0878	10,5	1,0161	2,0
1,2436	27,0	1,1606	18,5	1,0834	10,0	1,0120	1,5
1,2385	26,5	1,1559	18,0	1,0791	9,5	1,0080	1,0
1,2335	26,0	1,1512	17,5	1,0747	9,0	1,0040	0,5

Anwendung.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure dient zur Trennung des Kalis und Baryts von anderen Basen.

Handelssorten.

Dieselben sind im spec. Gewicht, also im Gehalte verschieden.

Acid. jodicum. pur.

Jodsäure (JO_3H. Molecular-Gew. = 176).

Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 2 g hinterlassen beim Erhitzen höchstens Spuren von Rückstand.

Löslichkeit: Das Präparat löst sich klar in Wasser.

Quantitative Bestimmung.

0,1 g Jodsäure oder jodsaures Kalium werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst, überschüssiges Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zugegeben, alsdann die Menge des frei gewordenen Jods durch $^1/_{10}$unterschwefligsaures Natrium unter Zuhülfenahme von Stärkelösung als Indicator bestimmt. 1 ccm $^1/_{10}$unterschwefligsaures Natrium = 0,002774 g J_2O_5 oder = 0,0035575 KJO_3 (Vergl. Fresenius, Quantit. Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 389; oder Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 343.)

Anwendung.

Die wässerige Lösung der Jodsäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wird in der organischen Synthese gebraucht. Sie ist ein charakteristisches Reagens für Morphium. Mohr wendet bei der Morphiumreaction statt Jodsäure eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von **jodsaurem Kalium** (Kalium jodicum) an. Letzteres Salz muss frei von Jodkalium sein. Seine wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung darf beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese nicht färben.

Neutrales jodsaures Kalium (KJO_3) **und saures jodsaures Kalium** ($KJO_3 + HJO_3$) werden auch zum Einstellen der Normal-

Natriumthiosulfat-Lösung angewendet. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 139.)

Handelssorten.

Die Jodsäure kommt als HJO_3 und als **Anhydrid** (J_2O_5) in den Handel.

Acid. metaphosphoric. (Acid. phosph. glacial.)

Siehe unter Acid. phosphoric. anhydric.

Acid. molybdaenic. purum.

Molybdänsäure-Anhydrid (MoO_3. Molecular-Gew. = 143,9).

Weisses Pulver, welches ca. 85 % Molybdänsäure-Anhydrid und ca. 15 % salpetersaures Ammon und Feuchtigkeit enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwere Metalle und Löslichkeit: Die Lösung (1 : 5) in verdünntem Ammon ist klar und zeigt auf Zusatz von Schwefelammon keine Veränderung.

Phosphorsäure: 10 g des Präparates werden in 25 ccm Wasser und 15 ccm Ammon (0,910) gelöst, und diese Lösung mit 150 ccm Salpetersäure (1,20) vermischt; auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme darf sich hierbei kein gelber Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) bilden. (Vergl. auch Anmerkung bei Ammon. molybdaenic.)

Anmerkung. Acid. molybdaenic. pur. findet vielfach in den Laboratorien Verwendung. Beim Erwärmen mit Natronlauge zeigt diese Molybdänsäure starken Geruch nach Ammon. Ueber vergleichende Untersuchungen von Molybdänsäure-Präparaten des Handels siehe im Repertor. f. analyt.Chemie 84, Nr. 11, S. 161, eine Arbeit von J. König.

Quantitative Bestimmung.

Den ungefähren Gehalt der Molybdänsäure an Ammonsalzen bestimmt man durch vorsichtiges schwaches Erhitzen von 5 g der Säure auf der Gasflamme bis zum Verschwinden des Ammongeruches und Wägen der rückständigen MoO_3. Will man sich überzeugen, ob dieser Rückstand nur aus MoO_3 besteht, so löst man einen Theil (0,3 g) in wenig Ammon, versetzt mit einer überschüs-

sigen Menge concentrirter Salzsäure, reducirt die Molybdänsäure mit Zink und bestimmt sie nach Zusatz von Schwefelsäure, Wasser und schwefelsaurem Mangan maassanalytisch mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach v. d. Pfordten (vergl. Mohr, Titrirmethode, 1886, S. 259).

Gewichtsanalytisch lässt sich die reine Molybdänsäure (auch das molybdänsaure Ammon) dadurch leicht bestimmen, dass man die Säure in Ammon löst, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, dann kochend mit essigsaurem Bleioxyd (in schwachem Ueberschuss) fällt, den Niederschlag, nachdem er abfiltrirt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet, vom Filter entfernt, glüht und als $PbO.MoO_3$ wägt. (Fresenius, Quantit. Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 378.) Ueber die volumetrische Bestimmung der Molybdänsäure vergl. ferner Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1888, 3, 485.

Anwendung.

Die Molybdänsäure und das molybdänsaure Ammon werden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure gebraucht.

Zur Herstellung der **Molybdänlösung** für genannte Zwecke wird u. A. folgende Vorschrift gegeben: 100 g Molybdänsäure werden in 400 g Ammon von 0,960 spec. Gew. gelöst, worauf die Lösung in 1500 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 eingetragen wird. Die Mischung lässt man einige Tage an einem warmen Orte stehen, decantirt von event. ausgeschiedenem, phosphormolybdänsaurem Ammon und bewahrt diese Flüssigkeit auf. (Vereinbarte Untersuchungsmethoden der Ges. der Agriculturchemiker in den Vereinigten Staaten für 1887/88, Chem. Industrie 1888, S. 444.) Die Molybdänlösung scheidet bisweilen bei längerem Stehen einen gelben Niederschlag ab, welcher aus einer gelben Modification der Säure besteht und keine Verunreinigung ist. (Vergl. Anmerkung unter Ammon. molybdaenic.)

Fröhde's Reagens, welches beim Nachweis der Alkaloide gebraucht wird, ist eine Lösung von reiner Molybdänsäure in conc. Schwefelsäure.

Handelssorten.

Dieselben sind die „Acid. molybdaenic. pur.“ und die in folgendem Abschnitte beschriebene „Acid. molybdaenic. puriss.“. Die Handelssorten unterscheiden sich durch den Gehalt an MoO_3 bezw.

den Gehalt an salpetersaurem Ammon. Seltener scheint Molybdänsäure mit einem Gehalt an salpetersaurem Natrium vorzukommen; wenigstens hat der Verfasser unter einer grösseren Anzahl von Mustern verschiedener Bezugsquellen kein Präparat mit letztgenannter Verunreinigung gefunden.

Acid. molybdaenic. puriss. ammoniakfrei.

Molybdänsäure-Anhydrid (MoO_3. Molecular-Gew. = 143,9).

Das Präparat ist ca. 100procentig. Im Gegensatz zu dem rein weissen Aussehen der Purum-Säure des Handels zeigt diese reinste Molybdänsäure einen schwachen Stich in's Bläuliche (durch minimale Spuren Molybdänoxyd verursacht).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwere Metalle und Löslichkeit: 2 g lösen sich in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammon von 0,910 spec. Gew. nach kurzem Stehen in gelinder Wärme vollständig, und zeigt die Lösung auf Zusatz von Schwefelammon keine Veränderung.

Phosphorsäure: Wie bei Acid. molybdaenic. pur.

Ammonsalze: 1 g zeigt beim Kochen mit Natronlauge keinen Geruch nach Ammon.

Quantitative Bestimmung, Anwendung und Handelssorten

siehe unter Acid. molybdaenic. pur.

Acid. nitricum pur.

Salpetersäure (HNO_3. Molecular-Gew. = 63).

Klare, farblose Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 1,2 zeigt und ca. 33% HNO_3 enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Verdunsten im Porzellanschälchen einen ganz minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Beim Verdunsten grösserer Mengen der reinen Säure im Porzellanschälchen habe ich immer wägbare Rückstände

(Kalk) bekommen; nach dem Verdunsten von 50 g des starken reinen Präparates zeigten sich gewöhnlich 2—3 mg Gewichtszunahme des Schälchens. (Vergl. auch Anmerkung bei Acid. hydrochloric. S. 14.)

Die Prüfung auf vollständige Flüchtigkeit der Säuren wird übrigens von Vielen durch Verdunsten nur weniger Tropfen auf Platinblech ausgeführt und die Anforderungen sind in den meisten Werken, welche sich mit Prüfung der Reagentien befassen, nicht so hoch wie hier gestellt. Eine Bestimmung unter Anwendung grösserer Mengen ist aber oft wichtig, und dürfte dieselbe dann am zweckmässigsten doppelt, und zwar im Porzellanschälchen und Platinschälchen, ausgeführt werden.

Schwefelsäure: 10 g Salpetersäure werden in einem Porzellanschälchen auf ca. 1 ccm eingedampft, dieser Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, erhitzt und Chlorbarium zugegeben; hierbei zeigt sich auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaction.

Anmerkung. Wie schon unter dem Abschnitte „Acid. hydrochloric. pur." bemerkt wurde, verhindern die Säuren, besonders die Salpetersäure, die Schwefelsäurereaction bis zu einem gewissen Grade. Je weiter daher zum Zwecke der Untersuchung auf Schwefelsäure eine Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft wird, desto sicherer wird sich die Reaction in dem Verdampfungsrückstande zeigen.

Chlorid: 50 ccm destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung versetzt wurde, zeigt nach Zusatz von 5—10 ccm Salpetersäure keine Veränderung.

Anmerkung. Die kleine Abänderung, welche die Prüfungsvorschrift auf Chlorid gegenüber der Vorschrift in der 1. Auflage dieser Schrift gefunden hat, wird Täuschungen, welche bei der Untersuchung mit nicht absolut chloridfreiem, destillirtem Wasser vorkommen könnten, besser ausschliessen, indem man den Chloridgehalt des Wassers schon vor Zugabe der Säure bemerkt.

Schwere Metalle und Erden: 20 g werden mit Wasser verdünnt und überschüssiges Ammon, Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch keine dunkle Färbung und keine Trübung entsteht.

Jod: Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure sei bemerkt, dass bei $^1/_{200}$ % Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt wäre (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen) und der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches in der Salpetersäure sein. Es werden die Jodsauerstoff-

verbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, dass man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser giebt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Ueberschuss von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaction verschwinden. Folgende praktische Prüfung auf Jod und Jodsäure schreibt die Pharm.-Commission des deutschen Apotheker-Vereins vor: Wird die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform geschüttelt, so darf letzteres nicht violett gefärbt werden, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchen Zinks (Archiv f. Pharm. 1887, S. 93).

Quantitative Bestimmung.

Der Gehalt der Salpetersäure des Handels wird nach dem spec. Gew. oder genauer durch Titration mit Normalalkali ermittelt.

Volumgewicht der **Salpetersäure** und Gehalt an HNO_3 bei 0° und 15° (Kolb).

Proc.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 15°	Proc.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 15°	Proc.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 15°
100,00	1,559	1,530	79,00	1,481	1,456	56,10	1,371	1,353
99,84	1,559	1,530	77,66	1,476	1,451	55,00	1,365	1,346
99,72	1,558	1,530	76,00	1,469	1,445	54,00	1,359	1,341
99,52	1,557	1,529	75,00	1,465	1,442	53,81	1,358	1,339
97,89	1,551	1,523	74,01	1,462	1,438	53,00	1,353	1,335
97,10	1,548	1,520	73,00	1,457	1,435	52,33	1,349	1,331
96,00	1,544	1,516	72,39	1,455	1,432	50,99	1,341	1,323
95,27	1,542	1,514	71,24	1,450	1,429	49,97	1,334	1,317
94,00	1,537	1,509	69,96	1,444	1,423	49,00	1,328	1,312
93,01	1,533	1,506	69,20	1,441	1,419	48,00	1,321	1,304
92,00	1,529	1,503	68,00	1,435	1,414	47,18	1,315	1,298
91,00	1,526	1,499	67,00	1,430	1,410	46,64	1,312	1,295
90,00	1,522	1,495	66,00	1,425	1,405	45,00	1,300	1,284
89,56	1,521	1,494	65,07	1,420	1,400	43,53	1,291	1,274
88,00	1,514	1,488	64,00	1,415	1,395	42,00	1,280	1,264
87,45	1,513	1,486	63,59	1,413	1,393	41,00	1,274	1,257
86,17	1,507	1,482	62,00	1,404	1,386	40,00	1,267	1,251
85,00	1,503	1,478	61,21	1,400	1,381	39,00	1,260	1,244
84,00	1,499	1,474	60,00	1,393	1,374	37,95	1,253	1,237
83,00	1,495	1,470	59,59	1,391	1,372	36,00	1,248	1,225
82,00	1,492	1,467	58,88	1,387	1,368	35,00	1,234	1,218
80,96	1,488	1,463	58,00	1,382	1,363	33,86	1,226	1,211
80,00	1,484	1,460	57,00	1,376	1,358			

Volumgewicht der **Salpetersäure** bei + 15° und Gehalt an HNO_3 sowie an N_2O_5.

Vol.-Gew.	Grade Beaumé	Zusammensetzung	Proc. Wasser	Proc. HNO_3	Proc. N_2O_5	Siedepunkt
1,522	49,3	HNO_3	—	100,00	85,8	86°
1,486	46,5	$+ \frac{1}{2} H_2O$	11,25	88,75	75,1	99
1,452	45	H_2O	22,22	77,78	66,7	115
1,420	42,6	$1\frac{1}{2} H_2O$	30,00	70,00	60,1	123
1,390	40,40	$2 H_2O$	36,36	62,64	54,5	119
1,361	38,20	$2\frac{1}{2} H_2O$	41,67	58,33	50,1	117
1,338	36,5	$3 H_2O$	46,16	53,84	46,2	
1,315	34,5	$3\frac{1}{2} H_2O$	50,00	50,00	42,9	113
1,297	33,2	$4 H_2O$	53,33	46,67	40,1	
1,277	31,4	$4\frac{1}{2} H_2O$	56,25	43,75	37,6	
1,260	29,7	$5 H_2O$	58,82	41,18	35,4	
1,245	28,4	$5\frac{1}{2} H_2O$	61,11	38,89	33,4	
1,232	27,2	$6 H_2O$	63,16	36,84	31,6	
1,219	25,8	$6\frac{1}{2} H_2O$	65,00	35,00	30,1	
1,207	24,7	$7 H_2O$	66,67	33,33	28,6	108
1,197	23,8	$7\frac{1}{2} H_2O$	68,18	31,82	27,3	
1,188	22,9	$8 H_2O$	69,56	30,44	26,1	
1,180	22,0	$8\frac{1}{2} H_2O$	70,83	29,17	25,0	
1,173	21,0	$9 H_2O$	72,00	28,00	24,0	
1,166	20,4	$9\frac{1}{2} H_2O$	73,08	26,92	23,1	
1,160	19,9	$10 H_2O$	74,07	25,93	22,2	
1,155	19,3	$10\frac{1}{2} H_2O$	75,00	25,00	21,4	etwa 104°

Anwendung.

Die Salpetersäure ist ein Oxydationsmittel und sie wird auch bei Nitrirungen organischer Präparate gebraucht. Sie löst viele Metalle unter Entwickelung von NO. Je nach dem Zwecke wird Säure von sehr verschiedener Concentration angewendet. Die rothe rauchende Salpetersäure, welche in der Analyse auch Anwendung findet, ist eine Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure. Zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure, auch bei Untersuchung organischer Verbindungen, wird Salpetersäure häufig angewendet und muss für diese Zwecke schwefelsäurefrei sein.

Auch bei quantitativen Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod in organischer Verbindung findet Salpetersäure Anwendung.

Handelssorten.

Acid. nitric. puriss. kommt von verschiedenem spec. Gew. bezw. Gehalt in den Handel, ebenso die in folgendem Abschnitte verzeich-

nete Acid. nitric. fum. pur. Neben der reinen Säure finden wir die „**Acid. nitric. crud.**“ im Handel. Dieselbe zeigt meistens starke Chlorreaction, enthält ferner Eisen, Schwefelsäure, Arsen und häufig salpetrige Säure und Jodsäure. Auch die Acid. nitric. puriss. und besonders die Acid. nitric. pur. fum. hat Verfasser häufig schwefelsäurehaltig gefunden.

Acid. nitric. fum. pur.

Rauchende Salpetersäure. (Eine Lösung von Untersalpetersäure (NO_2) in Salpetersäure.)

Rothgelbe bis rothbraune, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,48.

Prüfung auf Verunreinigungen.

wie bei Acid. nitric. puriss.

Quantitative Bestimmung.

Die Stärke der rauchenden Salpetersäure wird durch das spec. Gew. angegeben.

Nach Kraut enthielt rauchende Salpetersäure von 1,518 spec. Gew. 4,16 Proc. Untersalpetersäure. Reichlichen Gehalt an Untersalpetersäure erkennt man an der Menge und dunklen Färbung der beim Oeffnen des Gefässes ausgestossenen Dämpfe.

Nach Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode (6. Aufl., S. 242) wurde der Gehalt der rothen rauchenden Salpetersäure an salpetriger Säure gleich ca. 4,2 Proc. gefunden. Es wurde bei dieser Bestimmung unter besonderen Vorsichtsmaassregeln (l. c.) die rauchende Salpetersäure mit Wasser gemischt, so dass sich die Untersalpetersäure in salpetrige Säure und Salpetersäure umwandelte. Die salpetrige Säure wurde mit Chamäleon bestimmt.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure. In der dunkel gefärbten Säure ist die Gegenwart der salpetrigen Säure jedenfalls sehr gering, wenn nicht ganz zweifelhaft. Prüfen lässt sich dieser Umstand nicht, weil die Untersalpetersäure ebenso wie die salpetrige Säure auf Chamäleon wirkt.

Anwendung

siehe bei Acid. nitric. puriss.

Handelssorten

Acid. nitric. fum. puriss. (1,525 spec. Gew.),
„ „ „ pur. Ph. Germ. II (1,48 spec. Gew.).

Dieselben sind wie die reine Salpetersäure häufig schwefelsäurehaltig; es ist daher, besonders bei Verwendung der Salpetersäure in der Elementaranalyse schwefelsäurehaltiger Stoffe, die Prüfung auf SO_3 wichtig.

Acid. oxalic. purissim.

und einige oxalsaure Salze.

Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Molecular.-Gew. = 126).

Farblose Krystalle, welche nicht verwittert sein dürfen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Glühen im Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.

Anmerkung. Von verschiedenen Seiten wird Acid. oxalic. puriss. in den Handel gebracht, welche kalihaltig ist und beim Glühen einen stark alkalisch reagirenden Rückstand hinterlässt. Es wurden von mir innerhalb des letzten Jahres 3 Muster Acid. oxalic. puriss. auswärtiger Fabriken untersucht, die 0,5 bis 1 Proc. Kali enthielten. Vor solchen Präparaten muss gewarnt werden, da die Oxalsäure in chem. analyt. Laboratorien mit zur quantitativen Bestimmung des Kalis verwendet wird.

Schwefelsäure: 5 g werden mit 100 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung einige Tropfen Salzsäure und Chlorbarium gegeben; nach mehrstündigem Stehen in der Wärme zeigt sich in der Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaction.

Schwere Metalle: Die Lösung 1 : 10 zeigt auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon keine Veränderung.

Ammoniak: a) 2 g werden mit überschüssiger Natronlauge im Reagensglase erwärmt, wobei sich kein Geruch nach Ammoniak zeigt. Feuchtes Curcuma-Papier darf durch die entweichenden Dämpfe nicht gebräunt werden.

b) 2,5 g werden in 30 ccm Wasser gelöst, mit Kali caust. alc. dep. übersättigt und circa 15 Tropfen Nessler's Reagens zugegeben; es darf keine deutlich gelbe und keine braunrothe Färbung eintreten.

Anmerkung. Ueber die Genauigkeit obiger Probe mit Nessler's Reagens vergl. unter Acid. sulfur. puriss. Anmerkung.

Es ist schon stark ammonhaltige Oxalsäure in den Handel gekommen, und sind dadurch bei Herstellung von Normal-Oxalsäuren unangenehme Differenzen entstanden.

Quantitative Bestimmung.

Die Oxalsäure wird durch Titration mit Normalalkalilauge bestimmt. 1 ccm Normalalkalilauge ist gleich 0,06285 $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Man kann die Säure auch zweckmässig mit Chamäleon bestimmen. 1 g Oxalsäure wird zu letzterem Zwecke in 250 ccm Wasser gelöst. Davon bringt man 50 ccm in ein Becherglas, verdünnt mit ungefähr 100 ccm Wasser, fügt 6 bis 8 ccm reine concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60° C. Man stellt jetzt das Becherglas auf ein Blatt weisses Papier und tröpfelt unter fleissigem Umrühren die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung eine beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt. Der Titer der Chamäleonlösung (diese hergestellt durch Auflösen von ca. 5 g Kali hypermanganic. puriss. in 1 Liter Wasser) wird zuvor genau mit reinster Oxalsäure ebenfalls in der oben beschriebenen Weise festgestellt.

Noch zweckmässiger stellt man den Titer der Chamäleonlösung statt mit Oxalsäure mit **Kaliumtetraoxalat,** Kalium tetraoxalicum,

$$HKC_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2\,H_2O \text{ fest.}$$

Weniger geeignet zur Titerstellung dürfte das **Kalium oxalic.** und das **Natrium oxalic.** sein. Ersteres Salz, das **Kalium oxalic. cryst. neutrale,** wird zu Chininbestimmungen gebraucht (Arch. d. Pharm. 1887, S. 65, 756, 765 und 780).

Das Kaliumtetraoxalat wird hergestellt durch Zusammenbringen einer heissen, gesättigten Lösung von neutralem, oxalsaurem Kalium mit der berechneten Menge einer heissen, gesättigten Oxalsäurelösung (von letzterer setzt man zweckmässig einen geringen Ueberschuss zu). Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus, welches man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter nachheriger rascher Abkühlung ganz rein darstellen kann. Rührt oder schüttelt man während der Abkühlung, so erhält man kleine, mutterlaugefreie Krystalle. Man trocknet das Salz durch Absaugen und Liegenlassen an der Luft. Das so dargestellte Salz ist von constanter Zusammensetzung und hält sich jahrelang ganz unverändert (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 350 und S. 629.)

Zur vergleichenden Untersuchung kann man den Titer der Chamäleonlösung auch mit Eisen feststellen (siehe Ferro-Ammon. sulfuric. in dieser Schrift). Man titrirt dann mit der Chamäleonlösung die Oxalsäure in oben beschriebener Weise. Die gefundene Menge Fe × 1,1247 ist = $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Anwendung.

Reine Oxalsäure wird in der Analyse vielfach gebraucht. Dieselbe dient in der Maassanlyse zur Titerstellung der Chamäleonlösung und zur Alkalimetrie; sie wird im Gange der Analyse zur Trennung der Alkalien von der Magnesia verwendet und dient ferner zur Bestimmung und zum Nachweis des Calciums. Oxalsäure für analytische Zwecke muss daher alle oben angegebenen Prüfungen aushalten und sie soll nicht feucht und verwittert sein. Schon bei 20° C. hat die Säure Neigung zu verwittern, sie ist daher sehr sorgfältig zu trocknen. Die Krystalle müssen durch gestörte Krystallisation gewonnen werden, damit sie keine Feuchtigkeit einschliessen. Im getrockneten Zustande ist die $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ unveränderlich. Auch die wässerige Lösung lässt sich in dunklen Gläsern ohne Zersetzung aufbewahren.

Handelssorten.

Dieselben sind: Acid. oxalic. technic. und Acid. oxalic. puriss. **Acid. oxalic. technic.** ist gewöhnlich schwefelsäure- und kalihaltig. Ueber Acid. oxalic. puriss. des Handels siehe die Anmerkungen unter Prüfung auf Verunreinigungen.

Wasserfreie, reine Oxalsäure (Acid. oxalic. sublimat. puriss.) $C_2O_4H_2$ kommt seit kurzer Zeit ebenfalls in den Handel. Das Präparat wird für manche analytische Zwecke gebraucht; zur Titerstellung von Normallösungen ist es wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht geeignet.

Acid. phosphoric. anhydric.

(und Acid. phosphoric. und Acid. phosphoric. glaciale).

Acid. phosphoric. anhydric.

Phosphorsäure-Anhydrid (P_2O_5, Molecular-Gew. = 141,7).

Schneeweisse, geruchlose Flocken, welche im Reagensgläschen vollständig sublimiren. Das Phosphorsäure-Anhydrid löst sich in kaltem Wasser unter Zischen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

An vorstehend beschriebenen Eigenschaften lässt sich das reine Präparat ohne Weiteres erkennen. Eine gelbliche Färbung desselben deutet auf eingemengten rothen Phosphor. Feuchtes Phosphorsäure-Anhydrid zerfliesst zu Metaphosphorsäure und verliert damit seine Flüchtigkeit. Auf einen etwaigen Gehalt an arseniger Säure ist durch Lösen in Wasser und Behandeln der erwärmten Lösung mit Schwefelwasserstoff zu prüfen.

Quantitative Bestimmung.

Man führt das Phosphorsäureanhydrid durch Lösen in Wasser und Kochen der Lösung in Phosphorsäure über und bestimmt dieselbe nach der Molybdänsäuremethode.

Anwendung.

Das Phosphorsäureanhydrid ist ein wichtiges Entwässerungsmittel bei organischen Synthesen und es findet auch zum Trocknen der Gase etc. mit Vortheil Verwendung. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 628 und 1888, S. 1 ff.)

Handelssorten.

Dieselben sind oft nicht schön weiss und feucht; sie enthalten bisweilen noch unverbrannten Phosphor.

Nicht selten wird im analytischen Laboratorium auch **Phosphorsäure (Acid. phosphoric.**, PO_4H_3, Molecular-Gew. = 98) und Metaphosphorsäure gebraucht.

Die Phosphorsäure ist auf spec. Gew., auf einen etwaigen Gehalt an *Salpetersäure* mit Indigo und Schwefelsäure, auf *Schwefelsäure* mit Chlorbarium und auf *Metalle und Erden* durch Uebersättigen mit Ammon und Hinzufügen von Schwefelammon und oxalsaurem Ammon zu prüfen. Auf *Arsen* prüft man im Marsh'schen Apparate.

Die **Metaphosphorsäure (Acid. phosphoric. glaciale**, PO_3H, Molecular-Gew. = 80) kann dieselben Verunreinigungen wie die Phosphorsäure enthalten, besonders ist aber hier bei den Handelspräparaten noch auf den immer vorhandenen Gehalt an *Natriummetaphosphat* zu achten, welcher nach Prescott in verschiedenen Proben

von 23 bis zu 38 % betrug. Durch die Beimengung von Natriummetaphosphat erhält das Präparat seine Haltbarkeit. Reine Metaphosphorsäure löst sich in rauchender Salzsäure klar; ein etwaiger Gehalt der Säure an Natronsalz bleibt beim Lösen in Salzsäure als Kochsalz zurück (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 24). Die Metaphosphorsäure dient zum Nachweis von Albumin im Harn. Blum wendet zu letzterem Zwecke statt der freien Säure eine Lösung von **metaphosphorsaurem Manganoxyd** an; Eigenschaften und Darstellung desselben siehe Rep. d. Chemiker-Ztg. 1887, S. 24.

Acid. phospho-molybdaenic. cryst.

(und andere Alkaloid-Reagentien).

Acid. phospho-molybdaenic., Phosphormolybdänsäure.

($12\,MoO_3$, $PO_4H_3 + 29\,H_2O$. Molecular-Gew. = 2246,8.)

Gelbe, glänzende, leicht und vollständig in Wasser lösliche Krystalle von saurer Reaction.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit, schwere Metalle und Erden: 2 g lösen sich in 10 ccm Wasser vollständig. Diese Lösung giebt nach Zusatz einer geringen Spur Ammoniak einen starken Niederschlag; sie wird durch Hinzufügen von einer grösseren Menge Ammoniak vollständig klar; versetzt man die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Schwefelammon und oxalsaurem Ammon, so zeigt sich keine Veränderung.

Quantitative Bestimmung.

Man löst die Phosphormolybdänsäure in Ammoniak und bestimmt durch Fällen dieser Lösung mit Magnesiamixtur in üblicher Weise die Phosphorsäure. Zur Controlle bestimmt man maassanalytisch das Molybdän durch Titration mit Chamäleonlösung. Bezüglich des Näheren über die Ausführung letzterer Untersuchung siehe Mohr, Titrirmethode, 6. Auflage, S. 243. (Vergl. auch in dieser Schrift die Abschnitte über Acid. molybdaenic. und Ammon. molybdaenic.)

Anwendung.

Die Phosphormolybdänsäure giebt mit stark sauren Lösungen der Salze des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Cäsiums, Thalliums

und organischen Alkaloiden gelbe Niederschläge der entsprechenden phosphormolybdänsauren Salze. Sie ist eines der wichtigsten Gruppenreagentien für die Untersuchung auf Alkaloide.

Handelssorten.

Die Phosphormolybdänsäure ist oft sehr mangelhaft krystallisirt und unvollständig löslich. Es kommt für Reagenszwecke auch eine Acid. phospho-molybd. solut. in den Handel.

Neben der Phosphormolybdänsäure besitzen wir noch eine Anzahl von Gruppenreagentien auf Alkaloide. Dazu gehören:

1) **Phosphorwolframsäure.**

Dieselbe kommt als gewöhnliche „Acid. phospho-wolframic. cryst.“, als „Acid. phospho-wolframic. solut.“ und als „Acid. phospho-wolframic. cryst. absolut. frei von NH_3 und N_2O_5“ in den Handel.

Die krystallisirte Säure besteht aus gelblich grünen, kleinen Krystallen, man trifft sie oft sehr stark mit *salpetersaurem Ammon* verunreinigt im Handel. Die Phosphorwolframsäure, welcher nach Scheibler die Formel $H_{11}\ P\ W_{10}\ O_{38} + 8\ H_2O$ zukommt, hat in hohem Grade das Vermögen, organische Basen zu fällen, und findet zu diesem Zwecke in der Analyse Anwendung. Phosphorwolframsäure dient auch zur Fällung der Albuminosen und Peptone (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 195).

2) **Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodlösung, Quecksilberchloridlösung** erzeugen ebenfalls mit den Alkaloiden Niederschläge. Diese Reagentien sind einfache Lösungen, nach bekannten Vorschriften hergestellt und ist eine Angabe der Prüfung hier nicht nothwendig.

3) **Acid. picronitric.** Dieselbe giebt ebenfalls Niederschläge mit den Alkaloiden. Pikrinsäure muss vollständig *flüchtig* und in *absolutem Alkohol* klar *löslich* sein.

Acid. phospho-wolframic.,

siehe unter Acid. phospho-molybdänic.

Acid. phosphoric. und Acid. phosph. glacial.,

siehe unter Acid. phosphoric. anhydric.

Acid. picronitric.,

siehe unter Acid. phospho-molybdänic.

Acid. pyrogallic. bisublimat.

Pyrogallussäure ($C_6H_6O_3$. Molecular-Gew. = 126).

Leichte, weisse, glänzende Krystallblättchen oder Nadeln.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit: Die Lösung in 2 Thln. Wasser muss klar, neutral und farblos sein. Auch mit Aether und mit Alkohol giebt das Präparat eine klare Lösung.

Rückstand: 1 g sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand.

Quantitative Bestimmung.

Die richtige Zusammensetzung erkennt man am Schmelzpunkt, welcher bei 131° liegen muss, ferner an den sonstigen oben angegebenen Eigenschaften. Die wässerige Lösung der Pyrogallussäure wird auf Zusatz von Natronlauge schnell gebräunt.

Anwendung.

Pyrogallussäure absorbirt in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff und findet zu diesem Zwecke in der Gasanalyse Verwendung. Ueber die Farbenreaction des Rübenzuckers mit Pyrogallussäure (und anderen Phenolen wie *Resorcin, Orcin, α-Naphtol* u. A.) vergl. Chem.-Ztg. 1887, I. Bd., S. 2. Die Farbenreactionen verholzter Zellmembrane mit Pyrogallussäure (Phloroglucin, Resorcin, Indol etc.) siehe Repert. d. Chem.-Ztg. 1888, S. 268. Pyrogallol als scharfes Reagens auf Propepton vergl. Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1888, Bd. 3, S. 301.

Handelssorten.

Die Pyrogallussäure kommt jetzt in sehr schöner Form in den Handel. Bemerkt muss werden, dass die wässerige Lösung sich an der Luft mit der Zeit bräunt und saure Reaction annimmt. Manche der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesene Pyrogallussäure giebt schon sofort keine farblose und neutrale Lösung mehr. (Archiv d. Pharm. 1887, S. 97; ebendaselbst finden sich auch nähere Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse der Säure.)

Acid. sulfanilicum cryst.

(und einige andere Reagentien).

Acid. sulfanilic.

Sulfanilsäure ($NH_2.C_6H_4SO_3H + 2\,H_2O$.
Molecular-Gew. = 209).

Weisse, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche rasch verwittern. 1 Th. Säure löst sich in 166 Th. Wasser von 10°. Die Krystalle verkohlen beim Erhitzen auf 280—300°.

Prüfung auf Reinheit und quantitative Bestimmung.

Die gute Beschaffenheit der Sulfanilsäure ergiebt sich durch das Aeussere, die richtige Löslichkeit in Wasser und die vollständige Flüchtigkeit.

Anwendung.

Die Sulfanilsäure wird mit schwefelsaurem Naphtylamin als Reagens auf salpetrige Säure gebraucht. (Peter Griess, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, S. 597.)

Anmerkung. Auch das **Metadiamidobenzol** (Phenylendiamin, Schmelzpunkt 63°) ist von P. Griess als Reagens auf salpetrige Säure empfohlen. Metadiamidobenzollösung (1 g salzsaure Metadiamidobenzol: $C_6H_4(NH_2)_2$ in 200 g Wasser) verursacht eine gelbe bis braune Färbung in der mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung. (Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, S. 127 und Berliner Berichte 1878, S. 629.) Das Metaphenylendiaminchlorhydrat wird ferner zum Nachweis des Aldehyds im Spiritus benützt. (Repertor. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 24.)

An dieser Stelle mögen ferner noch zwei weniger gebrauchte Reagentien genannt werden, welche in den letzten Jahren zum Nachweis von minimalen Mengen activem Sauerstoff von C. Wurster vorgeschlagen wurden, nämlich das **Dimethyl-** und **Tetramethylparaphenylendiamin.** Ueber Herstellung und Eigenschaften der letzteren Präparate vergl. Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1886, S. 3195 ff. und 1888, S. 921 ff., S. 1100 und S. 1525.

Handelssorten.

Die Sulfanilsäure kommt mehr oder weniger verwittert und meist rein in den Handel.

Acid. sulfuric. puriss.

Schwefelsäure (H_2SO_4. Molecular-Gew. = 98).

Klare und farblose Flüssigkeit von 1,84 spec. Gew.

Anmerkung. Bisweilen findet man die reine Schwefelsäure trübe im Handel. Ein solches Präparat ist zu beanstanden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 10 g hinterlassen beim Eindampfen und Glühen in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

Salpetersäure: 100 g Säure werden mit einem Tropfen einer mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und alsdann 100 ccm Wasser zugegeben; auch nach längerem Stehen tritt keine Entfärbung ein.

Anmerkung. Zur **Prüfung auf Salpetersäure** werden am häufigsten die Reactionen **mit Indigo,** mit schwefelsaurem Eisenoxydul, mit **Brucin** und **Diphenylamin** angewendet. Es wird in vorstehender Prüfungsvorschrift die Indigoprobe vorgeschlagen. Damit letztere möglichst zuverlässig wird, nimmt man ein grösseres Quantum, 100 g Säure. Um annähernd die Genauigkeit der Indigoreaction festzustellen, habe ich von einer Acid. sulfuric. puriss., welche genannte Reaction und auch die Brucin- und Diphenylaminreaction nach A. Wagner aushielt, 1 kg mit 1 mg HNO_3 versetzt und nun von diesem Präparat 100 g mit Indigo schwach gefärbt; es trat auf Zusatz von 100 ccm Wasser schon nach wenigen Minuten vollständige Entfärbung ein; die Prüfung ist also in der oben vorgeschriebenen Weise zur Untersuchung des Acid. sulf. puriss. sehr geeignet.

Die Diphenylamin- und die Brucinreaction werden häufig bei Untersuchung des Trinkwassers auf Salpetersäure angewendet; es ist bekannt, dass man bei diesen Methoden nur zuverlässige Resultate erhält, wenn man sich auf's Genaueste an bestimmte Vorschriften hält.

A. Wagner (Zeitschrift für analyt. Chemie 1881, S. 329 ff.) giebt für die Diphenylaminmethode folgende Vorschrift: „In ein kleines Porzellanschälchen wird 1 ccm der zu prüfenden Nitratlösung (bezw. bei Untersuchung der Schwefelsäure 1 ccm reinstes destillirtes Wasser) gegeben, dann fügt man einige Krystalle von Diphenylamin zu und giesst mit einem $^1/_2$ ccm fassenden Platinlöffel zwei solcher Löffel voll conc. Schwefelsäure ein. Durch das Eingiessen des ersten Löffels Schwefelsäure schmilzt zunächst das Diphenylamin und löst sich dann auf Zusatz des zweiten auf. Bei Spuren von Salpetersäure entsteht nach einiger Zeit blaue Färbung, welche bald in Gelb übergeht."

In ähnlicher Weise erhält man mit Brucin die rothe Färbung (l. c.). Ich habe nach diesen Methoden verschiedene Muster Schwefelsäure untersucht und habe dabei keine Färbung erhalten. Weicht man indess nur wenig von der Vorschrift ab, so fällt das Resultat oft anders aus, und A. Vogel (N. Rep. Pharm. 24, 356) giebt an, dass er noch keine für rein gekaufte Schwefelsäure erhalten habe, welche mit Brucin keine rosenrothe Färbung gäbe. Es erscheint für den Fabrikanten der reinen Schwefelsäure sehr schwierig, ein Präparat zu liefern, das unter allen Umständen die Brucin- und die Diphenylaminreaction aushält, wogegen eine Garantie nach der Indigomethode eher verlangt werden kann.

Vielleicht wären auch zur Untersuchung der Schwefelsäure auf Spuren von Salpetersäure die Methoden zweckmässig, welche sich auf Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure oder Ammoniak gründen; ob diese aber bei Untersuchung der reinen Schwefelsäure zuverlässiger sind, als obige Indigomethode, und in welcher Weise dann am besten die Prüfungen auszuführen wären, müsste erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Bezüglich der Brauchbarkeit der Diphenylaminreaction und der Brucinreaction muss bemerkt werden, dass diese Reactionen nicht nur Salpetersäure, sondern auch andere Körper anzeigen, so Kaliumchlorat, Eisenoxydsulfat in saurer Lösung, Molybdänsäure, Kaliumpermanganat u. A. Vergl. Repertor. der Chem. Ztg. 1887, S. 256. Schwefelsäure, welche selenhaltig ist, giebt nach Lunge die Diphenylaminreaction (Chem. Industrie 1888, S. 209). Ueber die Ausführung der Diphenylaminreaction nach Egger vergl. Chem. Ztg. 1887, S. 1500. Ueber die Empfindlichkeit der Salpetersäurereactionen vergl. Chem. Industrie 1888, S. 140 und 141.

Was den Gehalt der reinen Schwefelsäure an Salpetersäure oder salpetriger Säure anbelangt, so ist, wie oben schon bemerkt wurde, bereits von Vogel darauf hingewiesen worden, dass es schwer hält, eine chem- reine Schwefelsäure im Handel zu bekommen, welche die Brucinreaction aushält. Dasselbe sagt auch Dr. Link (Pharm. Ztg. 1890 S. 653).

Das vollständige Freisein der Schwefelsäure von Nitrosen ist nicht nur bei der Brucin- und Diphenylaminreaction sondern, auch bei dem Furfurolnachweis mit **Naphtolschwefelsäure** wichtig. (Man untersucht z. B. Glycerin auf Furfurol wie folgt: man mischt 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Wasser, fügt 2 Tropfen einer 2 procentigen spirituösen α-Naphtollösung und darauf langsam 15 Tropfen reiner Schwefelsäure hinzu. Die Schwefelsäure läst man an der Wandung des Gläschens herunterlaufen., so dass sich die Säure unter die Glycerinmischung schichtet). Ist bei dieser Probe die Schwefelsäure nicht ganz frei von Nitrosen, so entsteht eine Grünfärbung.

Wie Luther in seiner Schrift „Methode der Untersuchung des Harns auf Zucker“ mittheilte, enthalten auch jetzt noch die meisten chemisch reinen Schwefelsäuren Spuren von Stickstoffsäuren. Diese Beobachtung konnte Gützkow bestätigen. Aber nun hat er eine

Säure des Handels als vollkommen frei gefunden, die zu obiger Reac- verwendet werden konnte. (Pharm. Ztg. 1890. No. 91).

Jedenfalls bietet die Herstellung einer absolut Nitrose-freien Schwefelsäure Schwierigkeiten. Auch Dr. Link (l. c.) betont, dass es ihm bei seinen eigenen Versuchen nicht gelungen ist, eine Schwefelsäure ganz von Stickstoffverbindungen zu befreien.

Selen: Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine rothgefärbte Ausscheidung entstehen.

Reducirende Substanzen: 15 ccm Schwefelsäure werden mit 60 ccm Wasser versetzt; diese Flüssigkeit wird durch Zugabe eines Tropfens $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung (1 ccm 0,0056 Fe) deutlich roth gefärbt, welche Färbung einige Minuten vorhält.

Blei: Wird die Säure mit dem 5fachen Volumen starken Weingeistes vermischt, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung ein.

Sonstige Metalle: 10 ccm Schwefelsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Ammon im Ueberschusse, einigen Tropfen Schwefelammonium und oxalsaurem Ammon versetzt, wodurch keine grünliche Färbung und keine Trübung entsteht.

Arsen: In die ca. 200 ccm fassende Entwicklungsflasche eines Marsh'schen Apparats werden 20 g absolut arsenfreies Zink und die Schwefelsäure, nachdem sie vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, gegeben, alsdann der Apparat in üblicher Weise in Gang gesetzt. Es zeigt sich nach $^1/_2$ stündiger Gasentwickelung kein Arsenspiegel.

Anmerkung. Acid. sulfuric. puriss., welche die Prüfung im Marsh'schen Apparat aushält, findet sich im Handel fast allgemein; dagegen ist mir verschiedentlich bleihaltige Säure und solche, welche die Prüfung mit Chamäleon nicht aushält, bezw. Norm.-Chamäleon sofort entfärbte, vorgekommen.

Ammon: 2 g Säure werden mit circa 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10—15 Tropfen Nessler's Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrothe Färbung eintreten.

Anmerkung. Nach W. Gintl wurden in einer Acid. sulfuric. puriss. des Handels 5 % Ammon gefunden. Die Prüfung auf Ammon mit Nessler's Reagens ist bekanntlich sehr genau. Zu 100 g conc. Schwefelsäure habe ich 1 mg NH_3 gegeben und alsdann wie oben vor-

geschrieben mit Nessler's Reagens untersucht, wobei sich deutliche gelbe Färbung und Trübung zeigte.

Halogene: 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es entsteht keine Veränderung.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung der Stärke geschieht mit Hülfe der Mohr'schen Wage. Nach dem gefundenen specifischen Gewichte ergiebt sich der Gehalt der Schwefelsäure aus folgender Tabelle:

Volumgewicht der **Schwefelsäure** bei + 15° (Kolb).

Grade Baumé	Vol.-Gew.	100 Gew.-Th. enthalten				1 Liter enthält in kg			
		Procent SO_3	Procent H_2SO_4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.	SO_3	H_2SO_4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,233	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751

Grade Baumé	Vol.-Gew.	100 Gew.-Th. enthalten				1 Liter enthält in kg			
		Procent SO_3	Procent H_2SO_4	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.	SO_3	H_2SO_4	Säure v. 60° B.	Säure v. 60° B.
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	7,850
35	1,320	33,8	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820.
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,330
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64.0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,672	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,0	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	138,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,358	2,750

Für Schwefelsäure mit mehr als 90 Proc. H_2SO_4 sind die Bestimmungen von Kolb unzuverlässig.

(Vergl. Tabelle auf S. 45.)

Ueber genaue Volumgewichtsbestimmungen der höchst conc. Schwefelsäure siehe auch die Abhandlung von Gerlach in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 294.

Die quantitative volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt durch Titriren einer gemessenen Menge mit Normalnatronlauge. Die Resultate werden stets in Gewichtsprocenten von Schwefelsäuremonohydrat (SO_4H_2) ausgedrückt.

Volumgewicht höchst concentrirter **Schwefelsäure** bei 15° (Lunge und Naef).

Proc. SO_4H_2	Vol.-Gew.	Grade Baumé	Proc. SO_4H_2	Vol.-Gew.	Grade Baumé
90	1,8185	65,1	*95,97	1,8406	
*90,20	1,8195		96	1,8406	66,0
91	1,8241	65,4	97	1,8410	
*91,48	1,8271		*97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
*92,83	1,8334		*98,39	1,8406	
93	1,8339	65,8	*98,66	1,8409	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
*94,84	1,8387		*99,47	1,8395	
95	1,8390	66,0	*100,00	1,8384	

Die mit * bezeichneten Werthe sind direct beobachtet, die anderen sind interpolirt. Die Werthe beziehen sich auf chemisch reine Säure; bei Schwefelsäure des Handels sind die spec. Gewichte der höchsten Concentrationen höher.

Anwendung.

Die reine Schwefelsäure dient zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Baryt und Blei. Sie wird zum Aufschliessen der Mineralien bei der Bodenanalyse benutzt und dient zur Zersetzung mancher organischer Substanzen, ferner zum Trocknen der Gase. Zu letzterem Zwecke soll nach Plaats (Repertor. der Chem.-Ztg. 1887, S. 105) eine Säure mit 6—8 Proc. Wasser am geeignetsten sein. In der gerichtlich chemischen Analyse wird die Schwefelsäure (arsenfrei) zur Entwickelung von Wasserstoff und Arsenwasserstoff im Marsh'schen Apparat gebraucht, und bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl's Methode dient sie (stickstofffrei) zur Zersetzung der organischen Substanz. Für letzteren Zweck verwendet man meistens 3 Vol. conc. und 2 Vol. rauchende Schwefelsäure. Conc. Schwefelsäure findet auch Anwendung in der mikroskopisch-chemischen Analyse. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886, S. 537.)

Handelssorten.

Neben der Acid. sulf. puriss., deren bisweilen vorkommende Verunreinigungen oben in den Anmerkungen ausführlich besprochen sind (u. A. bei Prüfung auf Salpetersäure) finden wir im Handel noch die **Acid. sulf. crud.** verschiedener Stärke, welche oft einen starken Gehalt an Arsen (mehrere Zehntel Procent) zeigt. Ausserdem kommen in dieser Säure vor: Flusssäure, Blei, Eisen, Titan, Stickoxyd, schweflige Säure, Selen, salpetrige Säure und Salpetersäure.

Häufig ist die rohe Säure nicht wasserhell. Ueber die Rothfärbung der rohen, nitrosehaltigen Schwefelsäure beim Stehen in eisernen Gefässen hat R. Nörrenberg kürzlich eine Arbeit veröffentlicht (Chem. Ind. 1890, 13, 363). Die rothe Farbe kommt daher, dass allmählich gelöstes Eisenoxydulsulfat die Nitrose zu Stickoxyd reducirt und letzteres durch das überschüssige Oxydulsalz aufgenommen wird. Nitrosefreie Schwefelsäure wird in eisernen Behältern niemals roth. **Schwefelsäure in fester Form,** d. h. in Kieselguhr aufgesaugte concentrirte Schwefelsäure ist ebenfalls ein Product des Handels. Die Infusorienerde vermag das 3 bis 4fache Gewicht an Schwefelsäure derart aufzusaugen, dass ein trockenes Pulver resultirt (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886, S. 550).

Acid. sulfuric. fumans.

Rauchende Schwefelsäure

($H_2SO_4 + SO_3$. Molecular-Gew. = 178).

Oeldicke, bisweilen etwas gefärbte oder nicht vollständig klare Flüssigkeit, welche an der Luft raucht.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salpetersäure: 20 g der Säure werden mit 4 bis 5 Tropfen der mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und hierzu vorsichtig 20 ccm Wasser zugefügt; die Flüssigkeit muss auch nach einigen Minuten eine deutlich blaue Färbung zeigen.

Anmerkung. Das Präparat wird im Gemisch mit reiner Schwefelsäure 2 : 3 für die Kjeldahl-Bestimmungen gebraucht und für diese Zwecke vom Analytiker selbst durch eine blinde Bestimmung controlirt. Die bei Acid. sulfuric. puriss. zur Prüfung auf Salpetersäure genannten Vorschriften können hier nicht zur Anwendung kommen. Die oben angegebene Prüfung hielt ein Präparat aus, welches als garantirt „N-frei“ in den Handel kommt; die gewöhnlichen Handelspräparate entfärbten aber 4 bis 5 Tropfen Indigo meistens sehr schnell. Um hier die Genauigkeit der Indigoprobe ungefähr festzustellen, wurde auf 20 g der garantirt N-freien Acid. sulfuric. fumans des Handels $^1/_2$ mg HNO_3, alsdann Indigo und Wasser, wie oben angeführt, zugegeben; es trat nach dem Wasserzusatz sofortige Entfärbung des Indigos ein.

Nach Garnier (Repertor. der Chem.-Ztg. 1887, S. 148) ist die rauchende Schwefelsäure oft *ammoniakhaltig*; und Garnier benutzt

daher für seine Zwecke eine durch Lösen von 1 Th. *Schwefelsäureanhydrid* in 3 Th. englischer Schwefelsäure erhaltene Säure.

Sonstige Verunreinigung: Prüfung siehe unter Acid. sulfuric. puriss.

Quantitative Bestimmung.

Rauchende Schwefelsäure kommt hauptsächlich in der Farbentechnik zur Verwendung und wird meist nach dem Procentgehalt des neben Schwefelsäurehydrat vorhandenen Anhydrids verkauft. Man nennt z. B. eine Säure 20procentig, wenn sie neben 80 Th. Schwefelsäurehydrat 20 Th. Schwefelsäureanhydrid enthält. Die genaue Feststellung des Gehaltes geschieht in der Technik durch acidimetrische Titration, welche mit grosser Vorsicht ausgeführt werden muss. Ich verweise bezüglich der näheren Ausführung der Methode auf die Werke über chemisch-technische Untersuchungen, so u. A. auf Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungen S. 160 (Berlin bei Springer 1888).

Anwendung.

Die rauchende Schwefelsäure wird bei der Gasanalyse und zu den N-Bestimmungen nach Kjeldahl gebraucht. Rauchende Schwefelsäure oder auch das reine Schwefelsäureanhydrid finden ferner bei organischen Synthesen Anwendung. (Beilstein, Organ. Chem., 2. Aufl., I. Bd., S. 115.

Handelssorten.

Das spec. Gew. der Acid. sulfur. fum. des Handels liegt gewöhnlich zwichen 1,85 und 1,95. Als Verunreinigungen sind besonders Alkalisulfate, Salpetersäure, schweflige Säure und Blei fast immer vorhanden. Weiteres siehe in den Anmerkungen.

Im Handel findet sich noch die **Acid. sulfuric. crystallisat. s. anhydric.** (SO_3. Molecular-Gew. = 80), eine Schwefelsäure in krystallisirter Form, welche nach Hager aus 80—90 Proc. Anhydrid und 10—20 Proc. Monohydrat besteht. Aus England kommt in 50 Kilo fassenden eisernen Trommeln eine anhydrische Schwefelsäure, welche ca. 50 Proc. Anhydrid enthält, in den Handel. Das Schwefelsäureanydrid dient zur Absorption des Aethylens in der Gasanalyse.

Acid. sulfuros. pur.

Siehe bei Natr. bisulfuros.

Acid. tartaric. puriss.

(und Acid. citric.)

Acid. tartaric.

Weinsteinsäure ($C_4H_6O_6$. Molecular-Gew. = 150).

Farb- und geruchlose Krystalle, welche nicht hygroskopisch sind und sich leicht in Wasser und Spiritus lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure, Oxalsäure und Kalk: Die wässerige Lösung 1 : 10 werde weder durch Gipswasser, noch durch Bariumchlorid oder nach Uebersättigung mit Ammon durch Ammoniumoxalat verändert.

Metalle: Die wässerige Lösung 1 : 10 darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, auch nicht, wenn man sie nach Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers mit Ammon überschichtet.

Anmerkung. In den verschiedenen Sorten Weinsteinsäure des Handels ist sehr häufig Blei, Eisen, Schwefelsäure und Kalk als Verunreinigung zu finden. Ueber die Empfindlichkeit der Prüfungsvorschriften, welche bei diesem Abschnitte unter Benutzung der Pharm. Germ. abgefasst sind, vergl. Archiv d. Pharm. 1887, S. 653.

Quantitative Bestimmung.

1 g der Säure wird in Wasser gelöst, mit Normalbarytlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt. 1 ccm Normallösung = 0,7482 krystallisirte Weinsteinsäure.

Anwendung.

Die reine (bleifreie!) Weinsteinsäure wird bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewendet, sie dient ferner zum Nachweis der Kaliumverbindungen und findet bei Bestimmung des Eisenoxyds nach der Weinsäuremethode Verwendung. (Ueber letztere Bestimmung vergl. u. A. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 146.)

Kaliumnatriumtartarat oder Seignettesalz, **Tartarus natronatus**, dient zur Herstellung der Fehling'schen Lösung. (Siehe Cupr. sulfuric.) Der Tartarus natronatus kommt in schönen, reinen Krystallen in den Handel.

Handelssorten.

Siehe Anmerkung unter Prüfung auf Verunreinigungen.

Acid. citricum (Citronensäure $C_6H_8O_7$)

Dieselbe wird bisweilen in der Analyse gebraucht, so u. A. zur Herstellung der Lösung von Ammon. citric. für Phosphorsäurebestimmung. Die Citronensäure prüft man wie die Weinsäure auf Schwefelsäure, Kalk und auf Metalle.

Aether. puriss.

Aethyläther ($C_4H_{10}O$. Molecular-Gew. = 74).

Klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von neutraler Reaction. Siedepunkt 34—36° C. Spec. Gew. 0,720.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Fremde Riechstoffe (Weinöl, Fuselöl): Filtrirpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Anmerkung. In der Zeitschrift f. analyt. Chemie (1886) ist über eine Verfälschung des Aethers mit Petroleumäther berichtet.

Rückstand: 50 g Aether hinterlassen, wenn sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig und langsam verdunstet werden, keinen Rückstand.

Säure: Werden ca. 10 ccm Aether mit ca. 3 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Wasser keine saure Reaction annehmen.

Anmerkung. Der Verf. hatte häufig Aether zu beanstanden, welcher schwefelsäurehaltig war. Wasser, welches mit solchem Aether geschüttelt wurde, zeigte nicht nur stark saure Reaction, sondern gab auch mit Chlorbarium einen starken Niederschlag.

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Aldehyd: a) 10 ccm Aether mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keinerlei Färbung erkennen lassen.

b) 30 ccm Aether werden mit ca. 5 g festem Kali einen Tag unter zeitweiligem Umschütteln in's Dunkle gestellt; es zeigt sich hierbei keine braune Abscheidung.

Anmerkung. Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Aldehyd und Aethylperoxyd können sich im Aether bilden, wenn derselbe an einem hellen Orte in Gefässen aufbewahrt wird, in welchen er Gelegenheit zum Verdunsten hat. Solcher Aether, welcher die genannten Körper enthält, kann Veranlassung zu sehr gefährlichen Aetherexplosionen geben.

(Man vergleiche in letzterer Hinsicht besonders die Arbeit von Schär im Archiv der Pharm. 1887, S. 623 ff.) Der Aether muss daher im im Dunkeln an einem kühlen Orte in kleineren, gut verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt werden, welch letztere dem Verbrauch so angepasst sind, dass sie nicht häufig geöffnet zu werden brauchen, um sie ihres Inhaltes zu entleeren.*) Die Gefässe sollen mit Korkstöpsel gut verschlossen werden. Mangelhaft verschlossener Aether verflüchtigt sich sehr rasch (vergl. Pharm. Ztg. 1889, S. 92) und bildet oft recht bedeutende Mengen Wasserstoffsuperoxyd. (Vergl. Schär l. c.)

Gelegentlich der Fettbestimmungen mit Aether wurden schon häufiger sehr heftige Aetherexplosionen beobachtet, die allen Erscheinungen nach auf einen Gehalt des verwendeten Aethers von Wasserstoffsuperoxyd oder Aethylperoxyd zurückgeführt werden mussten. Verfasser stellte bei Aether, welcher zu einer Explosion Veranlassung gab, stark saure Reaction fest. Dieser Aether war der Rest einer Partie Aether, welche sich, seit 3 Monaten im Anbruch, in einer Korbflasche befand. Ursprünglich war derselbe neutral und gut.

Ueber die Reinigung des Aethers von Wasserstoffsuperoxyd durch Schütteln mit Mangansuperoxyd und über die Untersuchung auf Wasserstoffsuperoxyd vergleiche auch Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 46. Reinigung durch Aetzkali vergl. Archiv. Pharm. (3), Bd. 23, S. 532 ff. Ueber Untersuchung des Aethers auf Aldehyd mit Nessler's Reagens vergl. Pharm. Ztg. 1889, S. 384. Aether, welcher nicht absolut säurefrei ist, soll vor dem Gebrauch mit festem Aetzkali behandelt werden. (Vergl. „Nachweis freier Säuren im Mageninhalte", Arch. d. Pharm. 1888, S. 34.) Ueber das Vorkommen von „Vinylalkohol" im Aether vergl. eine Abhandlung von Poleck und Thümmel (Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft in Berlin 1889, S. 2863).

Schwefelverbindungen: ca. 10 ccm Aether werden in einem Glasfläschchen mit 1 Tropfen reinen Quecksilbers geschüttelt, wobei das Quecksilber seine blanke Oberfläche behalten muss und keine Abscheidung eines schwarzen Pulvers stattfinden darf.

Anmerkung. Vorstehende Prüfung wurde von Prof. L. Koninck vorgeschlagen. Nach Pharm. Ztg. 1889, S. 222 zeigt sich die schwarze Färbung nicht nur bei Gegenwart von Schwefel, sondern auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser: Entwässertes Kupfervitriol darf beim Schütteln mit Aether nicht grün oder blau werden.

Anmerkung. Ueber Untersuchung auf Wassergehalt siehe auch Anmerkung unter „Aether. puriss. über Natrium destillirt". Der Aether soll besonders für Fettbestimmungen möglichst wasserfrei sein. (Hugo Schulze, Pharm. Ztg. 1888, S. 158.)

*) Siehe auch J. König, Landw. Versuchsstationen 1889 „Ueber Aether-Explosionen".

Quantitative Bestimmung.

Ermittelung des Siedepunktes und besonders des spec. Gew., sowie die oben genannten Prüfungen genügen zur Feststellung der Reinheit des Aethers. Erheblich wasser- und alkoholhaltige Aether, wie sie auch im Handel vorkommen, zeigen ein hohes spec. Gew. und färben entwässerten Kupfervitriol sofort blau. Soll die Siedepunktsbestimmung bei Aether ausgeführt werden, so darf dies nur im Wasserbade und niemals mit directer Flamme geschehen, da gerade bei geringerem, wasserstoffsuperoxyd- oder äthylperoxydhaltigem Aether am Ende der Destillation heftige Explosionen erfolgen können.

Eine Tabelle des spec. Gew. von Mischungen von Aether und Alkohol siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 97.

Den Weingeistgehalt des Aethers bestimmt Hager (vergl. Hager's Handbuch der Pharm. Praxis, Berlin 1876, Bd. 1, S. 167) annähernd durch die grössere oder geringere Löslichkeit des Aethers in Wasser oder nach der Methode von Lieben durch Ausschütteln des Aethers mit Wasser und Erwärmen mit Jod und Kalilauge (Jodoformbildung).

Anwendung.

Als Extractionsmittel, besonders bei Fettbestimmung, spielt der Aether in der Analyse eine wichtige Rolle. (Ueber die Anforderungen, welche an einen für diese Zwecke brauchbaren Aether zu stellen sind, vergl. oben.) Er dient ferner zum Ausschütteln der Alkaloide und findet bei verschiedenen Trennungen in der anorganischen Analyse Anwendung.

Handelssorten.

Die verschiedenen Handelssorten sind gewöhnlich mit bestimmter Garantie für das spec. Gew. in den Preislisten aufgeführt. Für analytische Zwecke dürfte jetzt nur noch der reine Aether, wie er oben beschrieben wurde, und der über Natrium destillirte Aether Verwendung finden. Früher wurde zur Fettbestimmung häufig geringerer Aether mit 0,730 und noch höherem spec. Gew. verwendet

Aether puriss., wasserfrei, über Natrium destillirt.

Aethyläther ($C_4H_{10}O$. Molecular-Gew. = 74).

Spec. Gew. 0,718—0,720. Siedepunkt 34—36° C.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Untersuchung wird wie unter „Aether puriss. 0,720 spec. Gew." angegeben, ausgeführt. Mit dem Aether geschütteltes Wasser darf weder saure, noch alkalische Reaction zeigen.

Wasserfrei: 15 ccm Aether werden in ein vollständig trockenes Reagensglas gegeben und ein erbsengrosses Stück reines metallisches Natrium zugefügt; es darf höchstens sehr schwache Gasentwickelung eintreten und das Natrium muss auch nach 6stündigem Stehen deutlichen Metallglanz behalten.

In einem nicht vorher mit Natrium behandelten Aether umgiebt sich das Natrium bei dieser Probe mit einem deutlichen, gelblich weissen Beleg von Natriumhydroxyd.

Anmerkung. In der Literatur sind zu der Untersuchung des Aethers auf Wassergehalt folgende Proben vorgeschlagen: a) Vermischen mit gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff, wobei keine Trübung eintreten soll (Beilstein, organische Chemie); b) Schütteln mit trockenem (vollständig getrocknet oder lufttrocken? der Verf.) Tannin, welches pulverförmig bleiben und sich nicht verflüssigen soll (Hager); c) Zugeben eines mit Cobaltichlorid gebläuten Papiers, das seine Farbe nicht verändern darf (Napier).

Vom Verfasser wurde ferner: d) eine Prüfung mit entwässertem Kupfervitriol ausgeführt, welcher bekanntlich bei Gegenwart von Wasser grün oder blau wird.

Der Verfasser hat nach Methoden a, b, d und der oben vorgeschlagenen Prüfung mit Natrium verschiedene Aether mit nebenstehendem Resultat untersucht:

1. Aether 0,725 spec. Gew. hielt keine der Prüfungen aus; 2. Aether puriss. 0,722—0,720 spec. Gew. hielt alle Prüfungen mit Ausnahme der Natriumprobe aus; 3. Aether über Natrium destillirt hielt alle Prüfungen aus.

Der Aether puriss. 0,720 spec. Gew. ist also in Wassergehalt schon sehr gut und für die meisten analytischen Zwecke durchaus geeignet; noch vollständiger von Wasser (und Alkohol) befreit, ist das über Natrium destillirte Präparat.

Dieser, sowie der oben beschriebene Aether puriss. 0,720 spec. Gew. müssen unter Lichtabschluss aufbewahrt werden.

Quantitative Bestimmung.

Siehe unter Aether puriss.

Anwendung.

Der reinste Aether findet u. A. bei der Untersuchung auf Alkaloïde Verwendung. Für diese Zwecke muss der Aether völlig rein

und frei von Weingeist und Weinöl sein. Weiteres siehe auch unter Aether puriss. im vorhergehenden Abschnitte.

Handelssorten.

Siehe unter Aether puriss.

Alcohol absolut. pur.

Aethylalkohol (C_2H_6O. Molecular-Gew. = 46).

Klare, farblose Flüssigkeit. Das spec. Gew. beträgt 0,796 bei 15,5° C., einem Alkoholgehalte von 99,6 Gewichtstheilen in 100 Theilen entsprechend. Der Alkohol mischt sich mit Wasser ohne Trübung und verändert Lackmuspapier nicht, er muss frei von fremdartigem Geruche sein. Siedepunkt 78° C.

Anmerkung. Ueber das spec. Gew. des reinen Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser siehe auch Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 94 eine Abhandlung von Squibb, wonach die bisherigen Zahlen für das spec. Gew. des Alkohols etwas zu hoch sein sollen. Die letzten Antheile von Wasser sind nach Squibb aus dem Alkohol sehr schwer zu entfernen. Der Alkohol ist äusserst hygroskopisch.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 50 g hinterlassen bei langsamem Verdunsten keinen Rückstand.

Verunreinigungen im Allgemeinen (aus dem Vorlauf und aus dem Nachlauf):

a) 5 ccm Schwefelsäure werden mit 5 ccm Alcohol absolut. vermischt, wobei keine gelbe Färbung eintritt, sondern eine vollständig farblose Flüssigkeit erhalten wird.

b) Wenn man 10 ccm Alc. absol. mit 1 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) vermischt, so darf die rothe Flüssigkeit ihre Farbe nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb verändern. Weitere Prüfungen siehe Anmerkung.

Anmerkung. Vorstehende 2 Prüfungen zeigen, ob ein Alcohol absolut. die Verunreinigungen des gewöhnlichen, käuflichen Spiritus (Rohsprits) enthält oder ob er von diesen Bestandtheilen frei ist. Verschiedene Proben Rohsprit des Handels, welche Verfasser untersuchte, reducirten Kaliumpermanganatlösung schon nach wenigen Minuten so, dass vollständige Gelbfärbung eintrat; auch mit Schwefelsäure geben diese Proben eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Bezüglich der **Permanganatprobe** ist noch folgendes zu bemerken:

Eine theilweise Reduction des Kaliumpermanganats tritt nach 20 Minuten auch beim reinsten Alkohol ein.

Cazeneuve (Rep. d. Chemiker-Ztg. 1889, S. 198) beobachtete schon nach 5 Minuten eine etwas gelbliche Rosafärbung. Derselbe benutzt seit 1882 zum Vergleich chemisch reinen Alkohol von 93° und eine Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000. 10 ccm des reinen Alkohols erfordern nach Cazeneuve bei mittlerer Temperatur 5 Minuten, um mit 1 ccm der Permanganatlösung eine etwas gelbliche Rosafärbung zu geben, welche anzeigt, dass die Reduction nicht vollständig ist. Uebt ein zu prüfender Alkohol von 93° eine schnellere Reduction aus, so werden hierdurch unzweifelhaft Verunreinigungen angezeigt. Die Pharm. Ztg. 1889, S. 481 bemerkt, dass die Probe mit Permanganat nicht nur Fuselöle, sondern jede Spur von organischer Substanz anzeige, die aus den Lagerfässern und Korkstopfen stammt und unvermeidlich in jedem Alkohol vorkommt; schwache Reduction bietet daher keine Veranlassung zu einer Beanstandung.

Was die **Schwefelsäureprobe** betrifft, so kann dieselbe auch durch Schichtung von Säure und Alkohol ausgeführt werden, wie dies die Pharm. Germ. vorschreibt.

L. Godefroy (Compt. rend. *106*, 1018—1020) berichtet über eine einfache Methode, um Verunreinigungen aus Vorlauf und Nachlauf im Sprit nachzuweisen. Nach demselben werden 6—7 ccm des betreffenden Alkohols mit 1 Tropfen reinen krystallisirbaren Benzols vermischt und dann mit 6—7 ccm reiner Schwefelsäure von 66° durchgeschüttelt; Bestandtheile des Vorlaufs geben sich hierbei durch hellbraune bis schwarze Färbung zu erkennen; Bestandtheile des Nachlaufs werden an einer Braunfärbung mit grüner Fluorescenz erkannt, welche nach 2—3 Minuten eintritt, nachdem man die Mischung einige Augenblicke hindurch aufgekocht hat. Nach Rocques (Compt. rend. *106*, 1296—1298) soll die Probe von Godefroy keine grössere Empfindlichkeit zeigen als die alte Probe von Savalle, nach welcher die Verunreinigungen durch Schwefelsäure allein nachgewiesen werden und welche Probe auch Rocques für geeignet zum Nachweis der Verunreinigungen des Rohsprits hält. Nach Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen ist die Probe mit Schwefelsäure (Vermischen von 3 Gewichtstheilen Alkohol mit 1 Gewichtstheil Schwefelsäure) besonders geeignet zur Prüfung auf Runkelrübenspiritus; es entsteht bei Gegenwart von 25 % Runkelrübenspiritus noch eine deutliche Rosafärbung.

Ueber die Empfindlichkeitsgrenzen der Schwefelsäure- und der Permanganatprobe siehe eine Abhandlung von Ed. Mohler in: Chem. Central-Blatt 1890, S. 567.

Es sind ausser den Prüfungen mit Kaliumpermanganat und mit Schwefelsäure noch eine grosse Anzahl Proben auf Verunreinigungen des Alkohols, besonders auf *Fuselöl* vorgeschlagen.

E. Sell berichtet in den „Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte“ Bd. IV eingehend über die von C. Windisch ausgeführten Untersuchungen über die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Fuselöls im *Trinkbranntwein.* Die Verfahren von Otto, Marquardt, Hager, Jorissen, Uffelmann und Savalle werden als unbrauchbar, dagegen die verbesserte Röse'sche Methode als die beste bezeichnet. Da es sich hier zumeist um Fuselölbestimmung im gewöhnlichen Trinkbranntwein handelt, so will ich mich bezüglich der Röse'schen Methode sowie der übrigen Methoden auf Angaben in der Literatur beschränken; man vergleiche besonders: Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887, S. 374 ff., ibidem 1889, S. 26 und Rep. der Chemiker-Zeitung 1888, S. 323. Die verbesserte Röse'sche Methode ist zu quantitativen Fuselölbestimmungen die zuverlässigste. (Chem.-Zeitung 1887, S. 633.)

Ein wichtiger Anhalt zum Nachweis der höheren Alkohole (des Nachlaufs, der Fuselöle) bleibt für den Techniker im Spiritusfache auch die **Geruchsprobe.** Die rectificirten Sprits zeigen, auch wenn sie nach Röse z. B. pro 100 Proc. Alkohol nur 0,08 Proc. Fuselöl enthalten, so grosse durch den Geruch wahrnehmbare Unterschiede, dass der Geübte nach dem Geruche der Waare die Einrangirung derselben in Weinsprit, Feinsprit Ia, Ib etc. sicher vollziehen kann (Windisch). Die Pharm. Germ. lässt die Geruchsprobe auf Fuselöl wie folgt ausführen: „Werden 50 ccm Weingeist mit 1 ccm Kalilauge bis auf 5 ccm verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so darf sich ein Geruch nach Fuselöl nicht entwickeln.“ Gewöhnlich prüft man auf Fuselöl durch Zerreiben einiger Tropfen des Spiritus auf der Handfläche. Dem in der Geruchsbeurtheilung des Spiritus weniger Geübten werden aber neben letzterer Prüfung oben aufgeführte Proben mit Schwefelsäure oder mit Permanganat einen wichtigen Aufschluss geben. Bemerkt sei noch, dass man einen sehr starken Fuselölgehalt schon beim Verdünnen des Spiritus mit Wasser erkennt, wenn sich hierbei Trübung zeigt.

Häufig ist der Spiritus auf **Aldehyd** zu prüfen. Diese Verunreinigung wird nach Windisch mit Metadiamidobenzol nachgewiesen. Eine Lösung desselben färbt sich mit aldehydhaltigem Spiritus gelb. (Windisch, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 514.) Auf Aldehyd wird auch mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung geprüft, mit welcher Probe man nach Guyon (Chemische Industrie 1888, S. 315) noch $^1/_{500000}$ Aldehyd im Sprit erkennen kann. Auch mit Aetzkali kann man auf Aldehyd prüfen, indem sich aldehydhaltiger Spiritus mit Aetzkali gelb färbt. Es muss indessen zu letzterer Probe bemerkt werden, dass Spiritus, der eine Lagerung in Fässern aus gerbstoffhaltigem Holz erlitten hat, sich mit Aetzkali ebenfalls färbt. Neuere Vorschläge zum Nachweis von Fuselöl und Aldehyd siehe auch Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 198 u. 200.

Bornträger (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 27) giebt für die *Prüfung des Handelsspiritus* auf die wichtigsten unangenehm riechenden Verunreinigungen folgende Vorschrift:

„Man verdünnt eine Probe mit viel Wasser. Haben sich obenauf ölige Tropfen angesammelt, so beobachtet man, ob nach Hinzufügen einer gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure und dann concentrirter Kalilauge Acroleïngeruch auftritt (Acetal), und ob durch 3 Tropfen conc. Salzsäure und 10 Tropfen farbloses Anilinöl schön himbeerrothe Färbung erzeugt wird (Amylalkohol). Haben sich keine Tropfen abgeschieden, so schüttelt man eine weitere Probe nach dem Verdünnen mit 2 Th. Wasser mit etwas Chloroform und prüft dessen Verdunstungsrückstand wie oben auf Acetal und Amylalkohol. Aldehyd, der in jedem Spiritus spurenweise enthalten ist, erkennt man daran, dass eine conc. Jodkaliumlösung stark braun gefärbt wird, oder dass eine farblose Mischung von wässeriger Fuchsinlösung und saurem, schwefligsaurem Natrium (siehe oben) starke Violettfärbung annimmt, die durch concentrirte Salzsäure in Blau übergeht (Nachweis von 1 : 500 000).“

In zweifelhaften Fällen kann ein Alkohol zur Controle noch nach den vorstehenden Angaben von Bornträger geprüft werden.

Neben den Bestandtheilen des Vorlaufs (Aldehyd etc.) und des Nachlaufs (Fuselöle) ist für analytische Zwecke auch ein *Säuregehalt* im Alkohol zu berücksichtigen.

Schweissinger (Rep. der Chemiker-Zeitung 1887, S. 174) macht darauf aufmerksam, dass Spuren freier Säure im Alkohol vorkommen. Ein guter Spiritus verbrauchte nach Schweissinger zur Sättigung der freien Säure in 100 ccm 0,4 ccm $^1/_{10}$Normalnatronlauge. Immerhin darf guter Alkohol Lackmuspapier nicht verändern.

Auch auf Spuren *alkaloidischer* Substanzen ist bei Verwendung des Alkohols zu gewissen Zwecken Rücksicht zu nehmen.

Otto (Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, Braunschweig 1884, S. 105) weist darauf hin, dass der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels fast stets kleine Mengen von alkaloidischen Substanzen enthalte und dass er daher vor dem Gebrauch für die Untersuchung auf Alkaloide vorher 1 oder 2 Mal unter Zusatz von etwas Weinsäure, welche die Basen zurückhalte, zu rectificiren sei.

Was sonstige Verunreinigungen betrifft, ist noch diejenige mit *Methylalkohol* zu nennen. J. Habermann (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 663) giebt eine Vorschrift zum Nachweis des Methylalkohols.

Wasser: Für die meisten Fälle genügt es, den Wassergehalt des Alkohols aus dem spec. Gewicht zu ermitteln. Handelt es sich um den Nachweis höchst minimaler Mengen Wasser, so soll man diese nach Léon Crismer (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1886. S. 549) durch eine gesättigte alkoholische Lösung von Paraffin. liquid. erkennen. Bringt man zu letzterer eine kleine Quantität wasserhaltigen Alkohols, so tritt sofort Trübung ein.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Alkohols geschieht mit dem Alkoholometer nach der „Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes“ (Berlin bei Springer 1889) oder durch Bestimmung des specifischen Gewichtes mit der Mohr'schen Wage und Feststellung des dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Alkoholgehaltes nach folgender Tabelle:

Volumgewicht und Gehalt in **Volumprocenten** eines **wässerigen Alkohols** bei 15,56°. Wasser = 0,9991 (Tralles).

Vol.-Proc. Alkohol	Vol.-Gew.	Vol.-Proc. Alkohol	Vol.-Gew.	Vol.-Proc. Alkohol	Vol.-Gew.	Vol.-Proc. Alkohol	Vol.-Gew.
1	0.9971	26	0.9689	51	0.9315	76	0.8739
2	0.9961	27	0.9679	52	0.9295	77	0.8712
3	0.9947	28	0.9668	53	0.9275	78	0.8685
4	0.9933	29	0.9657	54	0.9254	79	0.8658
5	0.9919	30	0.9646	55	0.9234	80	0.8631
6	0.9906	31	0.9634	56	0.9213	81	0.8603
7	0.9893	32	0.9622	57	0.9192	82	0.8575
8	0.9881	33	0.9609	58	0.9170	83	0.8547
9	0.9869	34	0.9596	59	0.9148	84	0.8518
10	0.9857	35	0.9583	60	0.9126	85	0.8488
11	0.9845	36	0.9570	61	0.9104	86	0.8458
12	0.9834	37	0.9559	62	0.9082	87	0.8428
13	0.9823	38	0.9541	63	0.9059	88	0.8397
14	0.9812	39	0.9526	64	0.9036	89	0.8365
15	0.9802	40	0.9510	65	0.9013	90	0.8332
16	0.9791	41	0.9494	66	0.8989	91	0.8299
17	0.9781	42	0.9478	67	0.8965	92	0.8265
18	0.9771	43	0.9461	68	0.8941	93	0.8230
19	0.9761	44	0.9444	69	0.8917	94	0.8194
20	0.9751	45	0.9427	70	0.8892	95	0.8157
21	0.9741	46	0.9409	71	0.8867	96	0.8118
22	0.9731	47	0.9391	72	0.8842	97	0.8077
23	0.9720	48	0.9373	73	0.8817	98	0.8034
24	0.9710	49	0.9354	74	0.8791	99	0.7988
25	0.9700	50	0.9335	75	0.8765	100	0.7939

Aus den gefundenen Volumprocenten lassen sich die Gewichtsprocente finden, indem man das Volumgewicht des absoluten Alkohols, nach Gay-Lussac 0,7949, nach Tralles 0,7939, durch das Volumgewicht des vorliegenden Spiritus dividirt und den Quotienten mit dem Volumprocent-Gehalt dieses Spiritus multiplicirt.

Handelt es sich um genaue Gehaltsermittelung aus dem spec. Gew., so dass noch $^1/_{10}$ % zu berücksichtigen sind, so vergleiche auch die Tabelle von Hehner, welche u. A. in Muspratt's Handbuch

der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 1, S. 642 aufgeführt ist. Zu bemerken ist, dass nach der Abhandlung von Squibb (siehe oben) die bisherigen Zahlen für das spec. Gew. des Alkohols nicht absolut richtig sind. Als Beweis hierfür führt Squibb an, dass bei der Darstellung des Alkohols im Grossen unter Anwendung einer sehr langsamen Filtration durch gebrannten Kalk in der Kälte durchgängig ein Produkt von niedrigem specifischen Gewichte erhalten werde, als die niedrigsten Literaturangaben sind.

Anwendung.

Alkohol dient als Extractionsmittel und für die verschiedensten Zwecke in der chemischen Analyse. Für manche Zwecke soll der Alkohol vollständig wasserfrei sein, so z. B. für die Borsäure-Bestimmungen nach Morse und Burton. Dieselben benützen einen absoluten Alkohol, der aus frisch über gebranntem Kalk destillirtem Alkohol durch zwei- bis dreitägiges Digeriren desselben mit entwässertem Kupfervitriol gewonnen ist. (Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 241.) Ueber Alkohol für die gerichtlich chemische Analyse siehe oben unter Anmerkung.

Handelssorten.

In den Preislisten werden gewöhnlich zwei verschiedene Sorten Alcohol absolut. aufgeführt, von welchen die I. Sorte ca. 99 procentig sein soll, während die II. Sorte ca. 97—98 procentig ist. Ueber die Verunreinigungen siehe oben die Anmerkung.

Der ca. 93prozentige **Feinsprit** des Handels wird wie der Alcohol absolut. geprüft und vom Rohsprit unterschieden.

Alcohol amylic. pur.

Amylalkohol ($C_5H_{12}O$. Molecular-Gew. = 88).

Siedepunkt 131,6. Spec. Gew. 0,814. Klare und farblose Flüssigkeit, ohne Einwirkung auf Lackmuspapier.

Anmerkung. Alcohol amylic. crud. oder Fuselöl ist durch ein sehr abweichendes spec. Gew. und Siedepunkt von reinem Anylalkohol leicht zu unterscheiden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Flüchtig: 10 g werden auf dem Wasserbade verdunstet, wobei kein Rückstand verbleibt.

Furfurol: 5 ccm Amylalkohol werden mit 5 ccm conc. Schwefelsäure vermischt, wobei sich höchstens eine schwach gelbliche oder röthliche Färbung zeigen darf.

Anmerkung. Die gewöhnlichen Amylalkoholsorten des Handels färben sich mit Schwefelsäure braun bis schwarzbraun. Amylalkohol, welcher beim Vermischen mit Schwefelsäure eine farblose Flüssigkeit giebt, kann nach v. Udránzky (Zeitschr. phys. Ch. XIII, 148; Pharm. Centralhalle 1890, No. 4) nur durch wiederholte und umständliche Behandlung des käuflichen Amylalkohols mit concentrirter Schwefelsäure etc. erhalten werden. Ganz rein lässt sich der Amylalkohol nur durch Zersetzen von reinem amylschwefelsaurem Kalium gewinnen. Man kann sich in den meisten Fällen für analytische Zwecke mit einem sorgfältig rectificirten Präparate von richtigem Siedepunkte und richtigem specifischen Gewichte, nnd den oben angegebenen Eigenschaften begnügen.

Quantitative Bestimmnng.

Dieselbe wird durch die Siedepunktsbestimmung ausgeführt.

Anwendung.

Der Amylalkohol dient in der forensischen Analyse als Extractionsmittel für Alkaloide, auch wird er bei Untersuchung vou Nahrungs- und Genussmitteln angewendet. (Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 149.) Ueber **Amylalkohol für forensische Zwecke** siehe auch unter Benzol.

Handelssorten.

Neben dem Alcohol amylic. pur. kommen Fuselöle der verschiedensten Reinheitsgrade in den Handel. Die Chem.-Ztg. 1889, S. 1062 berichtet über einen Pyridingehalt, welcher in einem Handelspräparate gefunden wurde.

Alcohol methylic. puriss.

Methylalkohol (CH_4O. Molecular-Gew. = 32).

Siedepunkt 65° C., spec. Gew. 0,796. Klare und farblose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier nicht verändert.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Flüchtig: 50 g hinterlassen beim Verdunsten keinen Rückstand.

Aceton: 1 ccm wird mit 10 ccm Natronlösung versetzt und

alsdann mit einigen Tropfen Jodlösung vermischt, wodurch keine Trübung eintritt.

Anmerkung. Krämer hat zur **quantitativen Bestimmung des Acetons** ein auf vorstehender, zuerst von Lieben beschriebener Reaction beruhendes Verfahren ausgearbeitet, nach welchem der zu untersuchende Methylalkohol in einem Mischcylinder mit Natron und Jodlösung geschüttelt und das gebildete Jodoform mit reinem, alkoholfreiem Aether ausgezogen wird. Eine aliquote Menge des angewandten Aethers wird auf einem tarirten Uhrglase verdampft und der Rückstand gewogen. Aus der gefundenen Menge Jodoform berechnet er den Acetongehalt. (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1000.) Hintz (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, S. 182) bemerkt zu der Methode von Krämer, dass sich die im **Methylalkohol des Handels** wie solcher den Farbenfabriken geliefert wird, höchstens vorkommende Menge von **0,2—0,3 % Aceton** gut nach genannter Methode bestimmen lasse, dass aber bei einem höheren Acetongehalt von einigen Procenten schon unrichtige Resultate erhalten werden. Man solle daher jeden mehr als 1—1½ % Aceton enthaltenden Methylalkohol vor der Bestimmung mit Wasser so verdünnen, dass dessen Gehalt von Aceton etwa 1—1½ % beträgt. Bei der **Untersuchung von Acetonen** sind nach Hintz (l. c.) dieselben Regeln einzuhalten.

In neuerer Zeit ist von Messinger (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, S. 3366) folgende titrimetrische Bestimmung von Aceton im Methylalkohol ausgearbeitet worden: Man bringt 20 ccm oder bei Methylalkoholen von höherem Acetongehalt 30 ccm reiner Normal-Kalilauge (aber stets genau gemessen) und 1—2 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols (bei Untersuchung von reiner Handelswaare können 10—15 ccm Methylalkohol zur Analyse verwendet werden) in eine Stöpselflasche und schüttelt tüchtig um. Hernach lässt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge $^1/_5$ Normal-Jodlösung (20 bis 30 ccm) hinzutropfen und schüttelt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, dann säuert man mit Salzsäure (1,025) an, (man giebt eine ebensolche Anzahl ccm Salzsäure, wie man Kalilauge angewendet hat, hinzu), lässt $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titrirt mit $^1/_5$ Normal-Jodlösung zurück.

$$\underbrace{1 \text{ Aceton}}_{58} \text{ braucht } \underbrace{6 \text{ Jod}}_{762}, \text{ um Jodoform zu bilden}$$

$$762 : 58 = m : y$$

m = gefundene Menge Jod,

y = entsprechende Menge Aceton,

$$y = m \cdot \frac{58}{762} = 0{,}07612 \cdot m$$

Sind bei der Analyse n ccm Methylalkohol angewendet worden, dann enthalten 100 ccm Methylalkohol x g Aceton

$$n \,.\, m \,.\, 0{,}07612 = 100 : x$$

$$x = \frac{m}{n} \,.\, 7{,}612.$$

Da gewöhnlich $n = 1$ ist, so findet man das Gewicht Aceton in 100 ccm Alkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,612 multiplicirt.

Prüfung mit Schwefelsäure: 2 ccm Methylalkohol werden nach und nach mit 2 ccm conc. Schwefelsäure vermischt, wobei keine gelbe Färbung eintritt.

Anmerkung. Der gewöhnliche Methylalkohol enthält oft Aceton, Methylacetat, Methylacetal, Aldehyd, Propion und Allylalkohol. Es ist mir neuerdings ein Muster Methylalkohol mit der Bezeichnung „puriss." zu Händen gekommen, welcher mit Jodlösung und Natronlauge sehr reichlich Jodoform bildete und daher sehr starken Acetongehalt zeigte. Ein gewöhnlicher Methylalkohol färbt sich mit Schwefelsäure intensiv braun.

Auch Aethylalkohol kann in Methylalkohol zugegen sein. Auf Aethylalkohol wird nach Riel und Ch. Bardy (Compt. rend. 82, 768; Berl. Berichte 1876, *9*, 638) wie folgt untersucht: Man erhitzt den Holzgeist mit Schwefelsäure, versetzt mit Wasser und destillirt; zum Destillat wird Schwefelsäure und Kaliumpermanganat, dann Natriumthiosulfat und endlich eine verdünnte Fuchsinlösung gesetzt. Ist Aethylalkohol vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit violett. Vergl. bezüglich dieser Methoden auch Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 25. Aldehyd und sonstige Verunreinigungen werden durch die Schwefelsäureprobe erkannt. Aceton siehe oben.

Quantitative Bestimmung.

Zur Prüfung des käuflichen Methylalkohols auf seinen Gehalt an Methylalkohol bestimmt man nach G. Krämer und Grodizki die Menge Jodmethyl, welche ein bestimmtes Quantum zu liefern vermag. Die Methode ist ausführlich in den Handbüchern der chemisch-technischen Untersuchung beschrieben und verweise ich u. A. auf das bekannte Werk von Bolley. Die quantitative Untersuchung des reinen Methylalkohols, der die oben angegebenen Prüfungen auf Aceton und die Schwefelsäure-Probe aushält, geschieht durch eine Bestimmung des spec. Gew. und des Siedepunktes. Die Siedepunktsbestimmung wird mit 100 g in einem Gefässe aus Metall (Kupfer) ausgeführt. Quantitative Bestimmung des Acetons siehe oben unter Prüfung auf Aceton.

Bei den **rohen** Sorten **Methylalkohol,** also bei den ca. 90grädigen, welche von den Holzfabriken abgegeben werden und noch mit Kohlenwasserstoffen und vorwiegend stark mit Aceton verunreinigt sind, dient als Basis zur Preisberechnung häufig die mit dem Alkoholometer nach Tralles ermittelte Grädigkeit, wobei aber nach Sonnenschein (Chem.-Ztg. 1887, S. 347) Fehler entstehen können, wenn Käufer und Verkäufer sich über die Temperaturgrenzen bei Erhebung der Grädigkeit des Methylalkohols nicht vorher geeinigt haben.

Anwendung.

Der Methylalkohol dient zum Nachweis der Salicylsäure nach Curtman (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 641), ferner zur Bestimmung der Borsäure nach der Methode von Gooch (Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 23) und zur Darstellung reinen Traubenzuckers.

Handelssorten.

Neben dem reinen Methylalkohol kommt der acetonhaltige Methylalkohol für Farbenfabriken und der rohe, ca. 90procentige Methylalkohol in den Handel. Ueber diese Sorten siehe oben.

Alcohol sulfuris. pur.

Schwefelkohlenstoff (CS_2. Molecular-Gew. = 76).

Spec. Gew. 1,27. Siedepunkt 46—47° C. Leicht entzündliche, farblose und klare Flüssigkeit von neutraler Reaction.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Flüchtig: 50 g verflüchtigen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Kohlensaures Bleioxyd wird beim Schütteln mit Alcohol sulf. nicht braun gefärbt.

Anmerkung. Unter dem Einfluss des Lichtes wird der Schwefelkohlenstoff gelblich und zeigt dann beim Verflüchtigen wenig Rückstand (Schwefel). Im Alcohol sulfuris puriss. des Handels habe ich Spuren Schwefel fast immer gefunden. Der rohe Schwefelkohlenstoff enthält stets reichlich Schwefel, sowie Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen. (Chem.-Ztg. 1889, S. 627, ferner Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, S. 595.)

Quantitative Bestimmung.

Bestimmung von Siedepunkt, spec. Gew., sowie Untersuchung auf Flüchtigkeit und Schwefelverbindungen lassen gewöhnlich eine weitere Untersuchung als überflüssig erscheinen. Zum Nachweis des CS_2 leitet man das CS_2-Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und erhält bei Gegenwart von CS_2 einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat. Die Bildung dieses Salzes kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden. (Vergl. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 1. Bd., S. 722.)

Handelssorten.

Der gewöhnliche Schwefelkohlenstoff des Handels ist häufig gelblich gefärbt. Verunreinigung siehe oben.

Aluminium.

Aluminium (Al. Atom-Gew. = 27,4).

Silberglänzendes Metall, welches mit verdünnter Natronlauge und auch mit verdünnter Salzsäure reichlich Wasserstoff entwickelt.

Das Al-Pulver ist von hellgrauer Farbe.

Prüfung auf Verunreinigungen

siehe quantitative Bestimmung.

Anmerkung. Prüfung auf Arsen, Schwefel, Phosphor: Der mit verdünnter reiner Natronlauge aus Aluminium entwickelte Wasserstoff soll auf Silbernitratpapier keinen gelben und keinen schwarzen Fleck erzeugen, ebenso soll sich der mit Hülfe von Salzsäure aus dem Aluminium entwickelte Wasserstoff verhalten. (Flückiger, Arch. d. Pharm. 1889, S. 17.)

Ueber die Ausführung dieser Prüfung auf Arsen etc. nach Gutzeit und Flückiger siehe in dieser Schrift S. 16 im Abschnitte über Acid. hydrochloric. pur. die Anmerkung zur Prüfung auf Arsen, ferner die Abhandlung von Flückiger (l. c.).

Für den Nachweis des Arsens wäre ein Aluminium nothwendig, welches vorstehende Prüfung aushält. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Flückiger (Arch. d. Pharm. 1889, S. 17) bis jetzt kein einziges Präparat im Handel erhalten konnte, welches absolut frei von Arsen, Schwefel und Phosphor war.

Quantitative Bestimmung.

Im analytischen Laboratorium wird das Aluminium hauptsächlich als Aluminiumfeile zu Salpetersäurebestimmungen gebraucht und es kommt darauf an, die Gewichtsmenge Wasserstoff festzustellen,

welche eine gewogene Quantität dieses Aluminiumpulvers beim Auflösen in Kalilauge liefert. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs entspricht der Menge des gelösten Aluminiums. Letzteres kann zur Controle in der alkalischen Lösung (wo es als Thonerdekali enthalten ist) bestimmt werden. Wird diese Lösung mit Essigsäure angesäuert, so lässt sich vorhandenes Zink leicht mit Schwefelwasserstoff nachweisen. Etwaige Eisentheilchen lassen sich aus dem Aluminiumpulver mittelst eines Magneten entfernen.

Anmerkung. G. Klemp (Chemisches Central-Blatt 1890, Bd. II, S. 606) behandelt zur quantitativen Bestimmung des metallischen Aluminiums im käuflichen Aluminium letzteres mit KOH-Lösung und bestimmt den entw. Wasserstoff volumetrisch im Lunge'schen verbesserten Gasvolumeter oder gewichtsanalytisch in dem Fresenius'schen Apparat für die Zinkstaubbestimmungsmethode. Fr. Schulze hat diese Methode schon angewendet, ohne jedoch damit ganz exacte Resultate zu erzielen. Klemp verwendete eine KOH-Lösung, welche in 100 ccm 35 g KOH enthielt. Das Aluminium wurde mit einer Feile in dünne Späne zerkleinert und von letzteren 1 g in einen 150 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geschüttet. Auf dasselbe goss man etwas Wasser und fügte zur Vermeidung des Schäumens etwas Vaseline hinzu. Der entwickelte H wurde im Fresenius'schen Apparate zu Wasser verbrannt und dieses in conc. H_2SO_4 aufgefangen. Die Kalilösung wurde in kleinen Portionen zugegeben und im Uebrigen so verfahren, wie Fresenius für seine Zinkstaubbestimmung vorschreibt. Gegen Schluss (nach $^3/_4$ Stunden) wurde erwärmt. Im Kölbchen verblieb eine graubräunliche Lösung und ein schwärzlicher Rückstand. Die Resultate waren gut.

Anwendung.

Das Aluminium dient zu Salpetersäurebestimmungen; auch wird es zur Wasserstoff-Entwicklung behufs Nachweisens des Arsens vorgeschlagen.

Handelssorten.

Das Aluminium kommt als Pulver, in Barren, in Drahtform und in Blechform in den Handel. Manches Aluminium des Handels zeigt sich so widerstandsfähig gegen Natronlauge, dass es zu analytischen Zwecken nicht zu gebrauchen ist (vergl. auch A. Stutzer, Zeitschr. f. analytische Chemie 1890, S. 697).

Muspratt's technische Chemie führt Analysen auf, welche den Gehalt des käuflichen Aluminiums an reinem Aluminium von 88 bis zu 97% zeigen (das zu 100% Fehlende besteht nach diesen Analysen hauptsächlich aus Eisen und aus Silicium). Das Aluminium für analytische Zwecke muss mit Natron- oder Kalilauge lebhafte Wasserstoff-Entwicklung zeigen und soll möglichst frei von As, S und P sein.

Ammonium carbonic. puriss.

Kohlensaures Ammonium ($CO_3(NH_4)_2 + 2\,(CO_3HNH_4)$ Molecular-Gew. = 254).

Weisse, harte, krystallinische Stücke.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Flüchtig: 10 g hinterlassen beim Glühen im Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.

Schwefelsäure: 5 g werden in 200 ccm Wasser gelöst, Salzsäure in geringem Ueberschuss zugegeben, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und Chlorbarium zugefügt; nach mehreren Stunden zeigt sich keine Veränderung.

Halogene: 2 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und salpetersaures Silber zugegeben; es zeigt sich keine Veränderung.

Schwere Metalle: Die essigsaure Lösung 1 : 20 wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert.

Anmerkung. Das Präparat soll zuweilen jod- und hyposulfithaltig vorkommen (weisse oder schwärzliche Trübung mit salpetersaurem Silber). Die Ph. G. II. lässt auf Jod durch Ansäuern und Schütteln mit Chloroform nach vorherigem Zusatz von etwas Chlorwasser untersuchen.

Auf *Anilin und verwandte Stoffe* prüft man durch Verdampfen von 1 g Ammoniumcarbonat mit Salpetersäure auf dem Wasserbade, wobei ein weisser, nicht aber ein gelber Rückstand verbleiben muss.

Quantitative Bestimmung.

Untersuchung auf Rückstand, sowie die aufgeführten Prüfungen genügen zur Feststellung der Reinheit.

Um das Ammon. carbonic. auf seine Zusammensetzung zu untersuchen, bestimmt man den Gehalt an Ammoniak mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbarium und Ammoniak, indem man das ausgewaschene kohlensaure Barium alkalimetrisch mit Normalsalzsäure und Normalkalilauge bestimmt. (Vergl. bezügl. der näheren Ausführung der Methode: Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 117ff.)

Anwendung.

Das kohlensaure Ammon dient in dem Gange der Analyse zur Abscheidung des Bariums, Strontiums und Calciums und zur Trennung derselben von Magnesium, ferner zur Trennung des Schwefelarsens von dem Schwefelantimon.

Handelssorten.

Bisweilen kommt ein röthliches Ammonium carbonic. in den Handel, welches Präparat für analytische Zwecke keine Verwendung finden soll. Das Präparat des deutschen Handels ist nach Hager im Allgemeinen rein, wogegen das in englischen Fabriken bereitete Ammoncarbonat nicht selten Jod enthält. Das Salz des Handels besteht hauptsächlich aus anderthalbfach kohlensaurem Ammon. An der Luft dunstet es rasch einfach kohlensaures Ammon aus und wird zu zweifach kohlensaurem Ammon, einer weissen pulverigen Substanz. Man muss das Ammonium carbonic. aus diesem Grunde sorgfältig verschlossen, in Glasgefässen aufbewahren. Gefässe aus Steingut oder Thon sind nach Hager zur Aufbewahrung nicht brauchbar.

Ammonium causticum.

Siehe Liquor. Ammon. caust.

Ammonium chloratum puriss.

Chlorammonium (NH_4Cl. Molecular-Gew. = 53).

Weisse harte Stücke oder weisses farb- und geruchloses Krystallpulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Die wässerige Lösung 1 : 20 ist klar und neutral.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 5 g hinterlassen beim Erhitzen keinen oder höchstens eine unwägbare Spur von Rückstand.

Phosphorsäure (auch Arsensäure): 5 g des Salzes werden in ca. 30 ccm Wasser gelöst, die klare Lösung wird mit mehreren ccm **Magnesiamischung** (110 g Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden in 1300 cc Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu 2 l aufgefüllt, nach einigen Tagen filtrirt) und

Ammoniak vermischt; auch nach mehrstündigem Stehen darf sich keine Abscheidung zeigen.

Schwere Metalle und Erden: Die wässerige Lösung 1 : 20 darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsaures Ammonium verändert werden.

Schwefelsäure: Die Lösung 1 : 20 wird durch Chlorbarium nicht verändert, auch nicht nach mehrstündigem Stehen.

Rhodan: 1 g wird in 10 ccm Wasser gelöst und etwas Salzsäure und Eisenchlorid zugegeben, wodurch keine Röthung entsteht.

Anilinartige Stoffe: 1 g des Salzes, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen weissen und keinen gelblichen oder röthlichen Rückstand geben.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Ammoniaks kann bei allen Ammonsalzen durch Austreiben des Ammoniaks mittelst Kalilauge, Auffangen in überschüssiger titrirter Säure und Zurücktitriren der Säure geschehen.

Bezüglich der näheren Ausführung der Methode verweise ich auf die Werke über analytische Chemie, so u. A.: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S. 224 oder Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 124.

Die Säure in den Ammonsalzen wird ebenfalls nach den allgemein bekannten Methoden bestimmt.

Anwendung.

Das Chlorammonium findet zur Fällung des Platins Anwendung. Im Gange der Analyse dient es hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia oder Salze, z. B. weinsauren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Es wird ferner zur Herstellung der Magnesiamischung für die Phosphorsäurebestimmung gebraucht.

Handelssorten.

Man findet im Handel das Ammonium chloratum in Stücken und in Krystallpulver. Beide Sorten kommen in sehr verschiedener Reinheit und von sehr verschiedenem Aussehen vor. Das Aussehen der geringen Sorten ist grau oder gelblichgrau, und es zeigen diese Sorten gewöhnlich einen starken Gehalt an schwefelsauren Salzen,

an Alkalien, Erden und Eisen. Auch Rhodan kommt bisweilen im Salmiak vor. Für analytische Zwecke soll nur die reinste Sorte Verwendung finden.

Ammonium fluorat. puriss.

Fluorammonium (NH_4Fl. Molecular-Gew. = 37).

Weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche in Folge eines Gehaltes an $NH_4Fl + FlH$ gewöhnlich saure Reaction zeigen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Wie bei Acid. hydrofluoric. fum.

Anmerkung. In einem als „puriss." bezogenen Präparat habe ich nahezu $^1/_2$ Procent Blei gefunden. Spuren von Rückstand (2 bis 3 mg) beim Verflüchtigen von 10 g zeigen sich fast immer und sind kaum zu vermeiden. Jedenfalls kann aber ein bleifreies Präparat verlangt werden.

Quantitative Bestimmung.

Das Ammoniak wird, wie unter „Ammon. chlorat." angegeben ist, bestimmt. Zur Bestimmung der HFl im Ammonium fluoric. puriss. löst man das Salz in Wasser, fügt kohlensaures Natrium im Ueberschusse zu, erhitzt in der Platinschale, bis das Ammon ausgetrieben ist und giebt zu der kochenden klaren Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen, wäscht den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Calcium bestehenden Niederschlag aus, trocknet und glüht ihn in einem Platintiegel. Dieser Niederschlag wird mit Wasser übergossen, man setzt Essigsäure in geringem Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Den aus Fluorcalcium und essigsaurem Calcium bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht und wägt.

War das Ammonium fluorat. schwefelsäurehaltig, so muss das bei der Analyse erhaltene Fluorcalcium noch auf Schwefelsäure quantitativ untersucht werden. Man löst es in Salzsäure, fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Chlorbaryum die Schwefelsäure, filtrirt ab, wägt und glüht das schwefelsaure Barium. Aus dem Gewicht des letzteren wird die im Fluorcalciumnieder-

schlage enthaltene Menge schwefelsaures Calcium berechnet und die gefundene Menge vom Gewichte des Fluorcalciumniederschlages abgezogen. Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässerigen Lösung des Ammonium fluorat. beeinträchtigt diese Bestimmung nicht.

Anwendung.

Dieselbe ist wie bei der Flusssäure. (Siehe diese.)

Handelssorten.

Es findet sich im Handel Ammon. fluorat. für technische Zwecke, welches gewöhnlich schwefelsäurehaltig ist. Das reine Präparat wird, wie bereits oben bemerkt, von verschiedenen Fabriken recht mangelhaft geliefert.

Ammonium hydrosulfurat. (sulfurat.)

Siehe Liquor. ammon. hydrosulfurat.

Ammonium molybdaenicum puriss.

Molybdänsaures Ammonium ($(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} + 4 H_2 O$. Molecular-Gew. = 1235).

Grosse farblose Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Phosphorsäure: 10 g geben mit 25 ccm Wasser und 15 ccm Liq. ammon. caust. 0,910 eine klare Lösung. Dieselbe wird mit 150 g Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. vermischt und zeigt diese Flüssigkeit auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme keine gelbe Abscheidung.

Anmerkung. Vorstehende Prüfung ist sehr genau. 100 g Ammon. molybd. puriss. wurden mit nur 1 mg Phosphorsäure ($H_3 PO_4$) versetzt und zeigten in obiger Weise untersucht deutlichen gelben Niederschlag. In den meisten Werken über analytische Chemie sind die Anforderungen an Molybdänpräparate nicht so ausführlich wie hier und in den Abschnitten „Acid. molybdaenic." beschrieben; es wird in Bezug auf Phosphorsäure gewöhnlich nur darauf aufmerksam gemacht, dass die für die Analyse fertige saure Molybdänflüssigkeit vor dem Gebrauche einige Tage bei 35° bei Seite gestellt werden soll, eine Vorsichtsmassregel, die für alle Fälle noch beobachtet werden kann.

(Bei wochenlangem Stehen der Molybdänsäurelösung zeigen sich bisweilen gelbe Abscheidungen, welche nach Zeitschr. f. analyt. Chemie 1876, S. 290, 1877, S. 52 und 1883, S. 78 aus einer gelben Modification der Molybdänsäure bestehen.)

Schwere Metalle etc.: Die ammoniakalische Lösung des molybdänsauren Ammons zeigt nach Zusatz von Schwefelammon keine Veränderung, ebenso zeigen sich in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung keine erheblichen Schwefelsäure- und Chlor-Reactionen.

Quantitative Bestimmung.

Die Reinheit des Präparates ist schon äusserlich an der schönen Form der Krystalle ersichtlich. Ungefähr lässt sich der Molybdänsäuregehalt durch schwaches Glühen bis zum Verschwinden des Ammongeruches und Wägen des rückständigen MoO_3 bestimmen; er beträgt ca. 81 % MoO_3. Ueber die genaue Bestimmung siehe unter „Acid. molybdaenic.“.

Anwendung

wie bei Acid. molybdaenic.

Handelssorten.

Dieselben sind meist schön krystallisirt und rein weiss. Bisweilen kommen auch grünliche, ebenfalls gut ausgebildete Krystalle in den Handel.

Ammonium nitricum puriss.

Salpetersaures Ammonium (NH_4NO_3. Molecular-Gew. = 80).

Farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen

wie bei Ammonium chloratum.

Quantitative Bestimmung

wie bei Ammonium chloratum.

Anwendung.

Das Salz wird zur Beschleunigung der Verbrennung von Filtern oder bei der Verbrennung von organischen Substanzen, welche schwer

verbrennlich sind, in der Analyse verwendet bezw. den noch nicht vollständig verkohlten Aschen zugesetzt. Auch die für die Phosphorsäurebestimmungen erforderliche Magnesiamixtur wird bisweilen unter Anwendung von Ammon. nitr. hergestellt. Das Präparat dient ferner zu Kältemischungen. Bei der Bestimmung des Schwefels im Coaks nach Eschka dient das vollständig schwefelfreie salpetersaure Ammon zur Ueberführung von schwefligsauren Salzen in schwefelsaure Salze.

Handelssorten.

Neben dem reinen Präparat kommt das für Kältemischungen genügend reine technische Präparat in den Handel, welches gewöhnlich stark schwefelsäurehaltig ist.

Ammonium picrocarminic.

Siehe Picrocarmin.

Ammonium rhodanatum puriss.

Rhodanammonium ($CN-S(NH_4)$. Molecular-Gew. = 76).

Farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit in Alkohol: 1 g löst sich klar in 10 ccm absolutem Alkohol.

Anmerkung. Präparate, welche mit erheblichen Mengen von Chlorid oder Sulfat verunreinigt sind, lösen sich in Alkohol nicht vollständig. Bezüglich des Nachweises von Chlorid siehe auch unter „Quantitative Bestimmung".

Schwefelsaure Salze: Die wässerige Lösung (1 : 20) zeigt auf Zusatz von Chlorbarium innerhalb 5 Minuten keine Veränderung.

Schwere Metalle: Die Lösung (1 : 20) zeigt auf Zusatz von Schwefelammonium weder einen Niederschlag, noch eine braune Färbung.

Quantitative Bestimmung.

Klason und Volhard (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, S. 271 und 1889, S. 619) haben gezeigt, dass man die löslichen Rhodanide ebenso genau wie die Salzsäure mit Silberlösung und neutralem chromsauren Kalium als Indicator titriren kann. Die Lösung muss neutral und frei von Chlorid sein. Bezüglich einer Methode von

Volhard, nach welcher die Bestimmung auch in saurer Lösung mit Silber möglich ist, siehe l. c. Auch eine Methode, um bei Gegenwart von Chlorid die Rhodanwasserstoffsäure zu bestimmen (mit Kaliumpermanganat), ist von Volhard angegeben und von Klason verbessert worden; ich verweise bezüglich der betreffenden Arbeiten auf oben citirte Abhandlungen.

Zur Erkennung des Chlors neben den Schwefelcyanverbindungen löst man nach Volhard 2—3 g der letzteren in 400 ccm Wasser, erhitzt im Wasserbade und setzt in kleinen Antheilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist, d. h. bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Man lässt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaction auf Rhodan mehr giebt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale auf dem Wasserbade etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan und Cyanverbindungen und kann mit Silberlösung geprüft werden. Volhard hat sich davon überzeugt, dass hierbei keine merkliche Menge von Chlor entweicht.

Anwendung.

Das Rhodanammonium dient zum Nachweis des Eisens und zur Fällung des Kupfers (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 281). In der Maassanalyse dient es zur Bestimmung der Halogene, des Kupfers und des Quecksilbers (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, S. 271), ferner zur Bestimmung des Silbers. (Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 443.)

Handelssorten.

Rhodanammonium ist in verschiedenen Qualitäten im Handel. Auch im reinsten Präparate des Handels fand ich häufig Spuren von Eisen und Blei. Für die Analyse muss ein Rhodanammonium verlangt werden, welches schön weiss und frei von genannten Verunreinigungen ist.

Ammonium oxalicum. puriss.

Oxalsaures Ammonium $(C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$. Molecular-Gew. = 142).

Farblose, klar in Wasser lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 5 g hinterlassen beim Glühen im Platintiegel keine oder höchstens eine minimale Spur von Rückstand.

Schwefelsäure: 5 g werden mit 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung zum Kochen erhitzt, alsdann wenig Salzsäure und Chlorbarium zugegeben; nach 12stündigem Stehen zeigt sich in der Flüssigkeit keine Schwefelsäure-Reaction.

Schwere Metalle: Die Lösung (1 : 30) zeigt auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon keine Veränderung.

Anmerkung. Wie bei Acid. oxalicum ist hier besonders auf eine Verunreinigung mit Kali zu achten.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird mit Chamäleon ausgeführt. Die Methode ist im Abschnitte: „Acid. oxalic. puriss." beschrieben.

Anwendung

wie bei Acid. oxalic. puriss.

Handelssorten.

Neben den reinen Präparaten kommen häufig solche in den Handel, welche schwefelsäurehaltig und unvollständig flüchtig sind, und auch solche, welche Kalisalze enthalten.

Ammonium phosphoric. puriss.

Siehe Natrium phosphoric.

Ammonium sulfuric. puriss.

Schwefelsaures Ammonium ($SO_4(NH_4)_2$. Molecular-Gew. = 132).

Farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 5 g hinterlassen beim Glühen keinen Rückstand.

Chlorid: 2 g werden in 20 ccm Wasser gelöst; diese Lösung zeigt auf Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Silber keine Veränderung.

Metalle: 2 g, in 20 ccm Wasser gelöst, werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniak und Schwefelammon verändert.

Rhodan: 1 g wird in 10 ccm Wasser gelöst, etwas Salzsäure und Eisenchlorid zugegeben, wodurch keine Röthung entsteht.

Phosphorsäure (und Arsensäure): Die Prüfung wird wie im Abschnitte „Amm. chlorat." vorgeschrieben ist, ausgeführt.

Anmerkung. Es kommen oft arsenhaltige Präparate in den Handel und kann das Arsen auch mit dem Marsh'schen Apparat nachgewiesen werden. Auf Salpetersäure wird mit Indigo geprüft.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird nach der in dem Abschnitte über „Ammon. chlorat." vorgeschriebenen Weise ausgeführt. Die quantitative Untersuchung des Ammon. sulfuric. und der anderen Ammonsalze kann auch durch Bestimmung des Stickstoffs mit dem Azotometer, wie dies in den agric. chem. Laboratorien geschieht, ausgeführt werden.

Anwendung.

Das reine Salz dient hauptsächlich zur Herstellung des Ferro-Ammon. sulfuric., ferner auch in der Analyse zur Fällung der Albuminosen und zur Trennung derselben nach Kühne und Chittenden (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 195), und zur Controlirung des Stickstoff- bezw. Säure-Titers.

Handelssorten.

Neben dem reinen Präparate, welches für analytische Zwecke gebraucht wird, finden sich im Handel die technischen Präparate, die hauptsächlich für Düngerfabrikation Anwendung finden. Letztere sind oft grünlich gefärbt, auch arsen- und rhodanhaltig.

Anilin purum.

Anilin ($C_6H_5NH_2$. Molecular-Gew. = 93).

Das reine Anilin ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich rasch braun färbt, wenn sie dem Lichte und der Luft ausgesetzt ist. Starke Base. Löst sich in ca. 35 Th. Wasser

zur schwach alkalischen Flüssigkeit. Specifisches Gewicht bei 15° C. = 1,270. Siedepunkt 183,7° C.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Bestimmung des *Siedepunktes* und des specifischen Gewichtes genügt zur Feststellung der Reinheit.

Quantitative Bestimmung.

Durch Siedepunktsbestimmung wird der Gehalt an reinem Anilin ermittelt.

Anmerkung. Die Verunreinigung des Anilinöls besteht hauptsächlich aus Toluidin, dessen Siedepunkt nahezu bei 200° C. liegt, welches daher durch fractionirte Destillation in hinreichendem Maasse bestimmt werden kann. Reines Anilinöl geht bei der Destillation vollständig zwischen 183 und 184° C. über.

Anwendung.

Durch die Farbenerscheinungen, welche das Anilin unter dem Einfluss oxydirender Agentien zeigt, kann es zur Erkennung der letzteren in der Analyse benutzt werden. So hat man für Nitrate und Chlorate das Anilin als Reagens eingeführt. Auch viele andere oxydirend wirkende Verbindungen geben mit Anilin Reactionen, und verweise ich bezüglich der Anwendung des Anilins (und des Diphenylamins) in der qualitativen Analyse auf die Arbeit von Laar (Ber. d. d. chem. Ges. 1882, S. 2086). Green und Evershed (Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 25) benützen eine Normal-Anilinlösung zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure. Anilin wird ferner zur Prüfung auf Furfurol und Aldehyd angewendet (siehe unter „Alcohol. absolut."). In Salzsäure gelöstes Anilin färbt Fichtenholz selbst bei 500000facher Verdünnung gelb. Ueber die Farbereactionen ätherischer Oele mit Anilin vergleiche die Abhandlungen von Ihl und Nickel in Chem.-Ztg. 1889, S. 264 und S. 592. Anilin dient zum Nachweis von Chloroform, Chloral, Bromoform und Jodoform mittelst der Isonitrilreaction (A. W. Hofmann). Ueber den Nachweis des Holzstoffes im Papier durch Anilin siehe die Abhandlung von Hanausek und Moeller in: Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 219 und S. 260.

Handelssorten.

Man unterscheidet vornehmlich vier Sorten:

1. Blauanilin. Fast chemisch reines Anilin.
2. Rothanilin. Gemisch von nahezu gleichen Theilen Anilin, Ortho- und Paratoluidin.

3. Anilin für Safranin ist ähnlich dem Rothanilin zusammengesetzt, nur enthält es mehr Orthotoluidin.
4. Flüssiges Toluidin. Dasselbe besteht aus einer Mischung von Ortho- und Paratoluidin und enthält nur wenig Anilin.

Anilinfarbstoffe und sonstige Tinctionsmittel.

Die Anilinfarbstoffe dienen bei **mikroskopischen Untersuchungen** zum Färben von thierischen Theilen und von bestimmten Gewebselementen. Es werden nach Dr. W. J. Behren's Angaben zu genanntem Zwecke in der Botanik, Zoologie und pathologischen Anatomie besonders folgende Anilinfarbstoffe und Tinctionsmittel angewendet:

Alauncarmin nach Grenacher.
Alauncochenille nach Czokor.
Alkoholischer Carmin nach Beale.
Ausgefällter Carmin nach Betz.
Borax-Carmin nach Grenacher.
- - - Thiersch.
Borsäure-Carmin nach Arcangeli.
Carminsaures Ammon nach Hartig.
- - (trocken) nach Hoyer.
Cochenille-Tinctur nach B. Mayer.
Essigsaurer Carmin nach Hamann.
- - - Schweigger-Seidel.
Lithium-Carmin nach Orth.
Oxalsaurer Carmin nach Thiersch.
Salzsaurer Carmin nach Grenacher u. P. Mayer.
Alaunhämatoxylin nach Böhmer.
- - Frey.
- - Kleinenberg u. Mayer.
Glycerinhämatoxylin nach Delafield.
- - Ehrlich.
- - Renaut u. Friedländer.
Lithiumhämatoxylin nach Weigert.
Alauneosin nach Wissowsky, v. Thanhoffer, Eloui.
Anilinblau nach Ranvier u. Frey.
Bismarckbraun nach Weigert u. Brandt.
Boraxmethylenblau nach Sahli.
Chinolinblau nach Certes.
Dahlia nach Huguenin u. Ehrlich.
Eosinlösung nach Fischer, Dreschfeld u. Renaut.
Gentianaviolett nach Ehrlich u. Weigert.
Jodgrün nach Griesbach.
Methylenblau nach Ehrlich, Koch u. Friedländer.
Methylgrünlösung ($2^1/_2$ %).
Methylviolett nach Bizzozero u. Koch.
Fuchsinlösung nach Waldeyer.

Säurefuchsin nach Weigert.
Safraninlösungen nach Pfitzner.
- - Babes.
Bismarckbraun u. Methylgrün nach List.
Borax u. Indigcarminlösung.
Eosin u. Methylgrünlösung.
Fuchsin u. Methylenblau nach Baumgarten.
Hämatoxylin u. Eosinlösung.
Picrocarminlösungen nach Mayer.
- - Weigert.
- - Klemcusiewicz.
Picrocarminlösung mit Eosin nach Lang.
Picrolithiumcarmin nach Orth.
Ammonsilbernitratlösung nach Hoyer.
Goldchloridlösung nach Bastian.
Goldchloridkalium nach Gerlach.
Osmiumsilbernitrat nach Golgi.
Silbernitrat nach Recklinghausen.
Silbernitrat-Jodsilber nach Müller.

Zur **Untersuchung des Wassers** auf Mikroorganismen werden als Reagentien Anilinfarbstoffe, besonders Methylenblau, Fuchsin, Methylviolett, Bismarckbraun etc. gebraucht. Ueber die Anwendung dieser Reagentien siehe Pharm. Ztg. 1889, S. 87.

Was nun den chemischen Nachweis und die Eigenschaften sowie die Untersuchung der oben genannten Stoffe betrifft, so verweise ich bezüglich des Carmins resp. der Carminsäure sowie bezüglich des Picrocarmins auf die Abschnitte „Acid. carminic." und „Picrocarmin" in dieser Schrift. Auch hinsichtlich der Untersuchung anderer Tinctionsmittel, wie Indigocarmin und Andere kann auf die betreffenden Abschnitte verwiesen werden. Bezüglich der Anilinfarbstoffe und der Farbstoffe im Allgemeinen würde eine Beschreibung an dieser Stelle zu weit führen und kann ich mich begnügen, folgende, den Gegenstand betreffende Literatur anzuführen:

1. Nachweis von Anilinfarben (mit der Isonitrilreaction) siehe: Curtmann, Rep. d. Chemiker-Ztg. 1887, S. 69 oder Pharm. Rundschau 1887, *5*, 61.

2. Bestimmung des Arsens in Farbstoffen (Geweben etc.) siehe: R. Fresenius u. E. Hintz, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 179 ff.

3. Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius: Chemische Industrie 1887 und 1888, S. 295 ff. In dieser grossen Abhandlung sind die Handelsnamen, die chemische Zusammensetzung und die Darstellungsweise der einzelnen Farbstoffe beschrieben.

4. Anleitung zur Untersuchung der im Handel vorkommenden künstlichen Farbstoffe von E. Weingärtner (Chemiker-Zeit. 1887, No. 10 u. 12).

5. Versuch einer qualitativen Analyse der im Handel vorkommenden Farbstoffe von Otto N. Witt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, Heft 1, S. 100 ff. und Chem. Ind. 9, 1.

6. Schulz, die Chemie des Steinkohlentheers, Braunschweig bei Vieweg u. Sohn 1882, S. 1016 ff. (Prüfung der Farbstoffe.)

Aqua hydrosulfurat.

Siehe unter „Ferrum sulfurat“.

Argent. metallic. puriss.

Silber (Ag. Atom-Gew. = 108).

Rein weisses Metall in Blechform.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Fremde Metalle: Prüfung durch Lösen in Salpetersäure, Ausfällen des Silbers als Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats. Ein etwaiger Rückstand, welcher beim Verdampfen des Filtrats bleibt, wird mit Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff, Ammon und Schwefelammon geprüft.

Quantitative Bestimmung.

In den Münzwerkstätten geschieht die Werthbestimmung des Silbers durch Titriren mit Normal-Kochsalzlösung. Dieses von Gay-Lussac herkommende Verfahren ist genauer als die früher übliche Probe durch Abtreiben, bei welcher der Verlust an Silber oft 5 bis 6 Tausendstel und noch mehr betragen hat. Bezüglich der Ausführung der Gay-Lussac'schen Methode, bei welcher die sorgfältigste Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln nothwendig ist, verweise ich auf Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode (Braunschweig bei Vieweg 1886) S. 418 ff. oder auf Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse (Braunschweig bei Vieweg 1875) S. 302 ff.

Anwendung.

Das reine Silber dient in der Maassanalyse zur Feststellung des Titers der Kochsalzlösung. Silber (Späne von feinstem Tressen-

silber) dienen nach Stein in der Elementaranalyse an Stelle des metallischen Kupfers zur Reduction der Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Handelssorten.

Chemisch reines Silber wird durch geeignete Reduction aus reinem Chlorsilber dargestellt. Das durch Kupfer gefällte sogenannte Kornsilber der Silberscheideanstalten ist nach Fresenius (Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S. 137) nie absolut rein, sondern enthält meist etwa $^1/_{1000}$ Kupfer. Unter dem Namen chemisch reines Silber liefern aber nach Fresenius die Scheideanstalten auch solches in Blechform. Letzteres ist das oben beschriebene Argent. metallic. puriss. und kann daher der Chemiker bequem das reine Metall aus dem Handel beziehen.

Argentum nitric. pur.

Salpetersaures Silber ($AgNO_3$. Molecular-Gew. = 170).

Rein weisse Krystalle oder Stängelchen. Die concentrirte wässerige Lösung ist klar und neutral.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salpeter und Chlorsilber: 0,5 g Argent. nitric. werden mit 0,5 g Wasser gelöst, 20 ccm absoluter Alkohol zugefügt und einige Minuten geschüttelt; die Lösung ist klar.

Verunreinigungen im Allgemeinen: 2 g werden mit ca. 60 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird auf 70° C. erwärmt, mit der nothwendigen Menge Salzsäure das Chlorsilber nach und nach ausgefällt, nach dem Absetzen des Niederschlags warm filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene verdunstet und schwach geglüht, wobei nur Spuren von Rückstand verbleiben.

Anmerkung. Zur genauen Untersuchung wird ein grösseres Quantum Höllenstein genommen. Gelegentlich einer Besprechung über die zweckmässigste Ausführung der Analyse von Argent. nitric. bemerkte mir Herr H. Rössler, Director der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M.“, dass er zu obiger Untersuchung auf Verunreinigungen 100 g Argent. nitric. verwende. Der Höllenstein wird in destillirtem Wasser gelöst und mit Salzsäure das Silber gefällt. Das Filtrat von Chlorsilber wird, nachdem es in der Porzellanschale

stark concentrirt ist, nochmals mit etwas Wasser verdünnt; diese Flüssigkeit erwärmt und filtrirt man, verdunstet sie zur Trockene, erhitzt den hierbei verbleibenden Rückstand auf der Gasflamme schwach und wägt ihn. Gleichzeitig wird stets dasselbe Quantum destillirten Wassers, wie es zum Lösen des Argent. nitric. diente, unter Zusatz von circa 100 ccm reinster Salpetersäure (1,20) und 50 ccm Salzsäure (1,19) in einer Porzellanschale verdunstet, der Rückstand gewogen, und dieses Gewicht von dem Gewichte des bei der Untersuchung des Argent. nitric. erhaltenen Rückstandes in Abzug gebracht. Diese Art und Weise der Untersuchung ist jedenfalls sehr genau und ich habe nach derselben in guten Höllensteinproben aus 100 g Argent. nitric. 0,01—0,03 Rückstand, also nur wenige Hundertel Procente des Höllensteins gefunden. Solche Spuren von Rückstand, welche gewöhnlich aus salpetersaurem Calcium mit sehr geringen Spuren von Kupfer oder Eisen bestehen, sind bei der Fabrikation schwer zu vermeiden und sind auch bei der Verwendung des Präparates zur Darstellung der zur Chlorbestimmung erforderlichen Silberlösung durchaus unwesentlich (vergl. auch Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S. 136).

Quantitative Bestimmung.

Siehe unter „Argent. metallic. puriss."

Anwendung.

Das salpetersaure Silber dient zum Nachweis der Halogene, zur Bestimmung derselben und zur Trennung. Es wird zur Erkennung der Chromsäure, der arsenigen Säure und der Ameisensäure gebraucht. Ammoniakalische Silberlösung und auch Silberoxyd finden bei der Untersuchung organischer Stoffe vielfach Anwendung, so zur Erkennung der Aldehyde, welche ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren.

Handelssorten.

Das salpetersaure Silber findet sich sehr rein im Handel und zwar sowohl in Form von Stängelchen als in krystallisirter Form. Neben dem Argent. nitric. cryst. und puriss. finden wir in den Preislisten auch das für arzneiliche Zwecke gebrauchte Argent. nitric. c. Kali nitric., das Argent. nitric. c. Argent. chlor. und das Argent. nitric. c. Plumb. nitric. Etwaige Verwechselungen des Argent. nitric. mit den genannten Präparaten sind durch die oben angeführten einfachen Prüfungen auf Salpeter und Chlorsilber sofort zu erkennen.

Argentum nitrosum puriss.

Siehe unter Kalium nitrosum.

Azolitmin puriss.

Siehe unter Charta exploratoria.

Barium acetic. puriss.

Essigsaures Barium ($Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$.
Molecular-Gew. = 272,7).

Weisses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Halogene: 1 g in 20 ccm Wasser gelöst, zeigt auf Zusatz von Silberlösung keine Trübung.

Kalk, Alkalien, schwere Metalle etc.: Siehe unter Barium carbonic.

Quantitative Bestimmung.

Das Barium wird quantitativ als Bariumsulfat ($BaSO_4$ × 0,656651), gefällt aus saurer Lösung, bestimmt. Ueber die Bestimmung von löslichen Bariumsalzen mit Hülfe einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natrium und Zurücktitriren des Ueberschusses siehe Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode 6. Aufl., S. 128. Die Essigsäure kann hier wie überhaupt in den essigsauren Salzen durch Destillation mit Phosphorsäure und gute Röhrenkühlung abgeschieden und alkalimetrisch gemessen werden. Flüchtige Säuren, wie schweflige Säure, dürfen nicht vorhanden sein. Die genaue Beschreibung eines zweckmässigen Apparates zu einer solchen Bestimmung der Essigsäure (im essigsauren Natrium) von G. Neumann siehe Zeitschr. f. angewandte Chemie 1889, Heft 1, S. 25 oder J. pr. Ch. 38, S. 91.

Anwendung.

Das Salz dient an Stelle des Chlorbariums zur Fällung der Schwefelsäure, wenn man kein Chlormetall in Lösung bringen oder die Basis in ein essigsaures Salz überführen will.

Handelssorten.

Gelbe Färbung und Chlorgehalt sind bisweilen auch bei den reinen Präparaten des Handels zu treffen und müssen beanstandet werden.

Barium carbonic. puriss.

Kohlensaures Barium ($BaCO_3$. Molecular-Gew. = 197).

Rein weisses, in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen lösliches Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kalk, Alkalien etc.: 5 g geben mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure eine klare Lösung. Dieselbe wird, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, zum Kochen erhitzt und mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man das Bariumsulfat ab. Das Filtrat muss, mit Weingeist vermischt, klar bleiben und darf, in einem Platintiegel verdampft, höchstens geringe Spuren eines feuerbeständigen Rückstandes hinterlassen.

Metalle etc.: Die Lösung 1 : 20 in verdünnter Salzsäure und Wasser zeigt, nachdem sie zur Entfernung der Kohlensäure aufgekocht wurde, weder auf Zusatz von Schwefelwasserstoff, noch auf Zusatz von Ammon und Schwefelammonium, dunkle Färbung oder einen Niederschlag.

Bariumchlorid oder -nitrat: Die Lösung (1 : 20) in verdünnter Salpetersäure zeigt nach Zusatz von salpetersaurem Silber höchstens schwache Trübung. 1 g wird in 10 ccm verdünnter Essigsäure gelöst, ein Tropfen Indigolösung und einige ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; es tritt keine Entfärbung ein.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Bariums siehe unter Barium acetic. Ueber maassanalytische Bestimmung von kohlensaurem Barium siehe Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode 6. Aufl., S. 133.

Anwendung.

Das kohlensaure Barium wird in der Analyse zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia, zur Darstellung anderer Bariumsalze u. s. w. gebraucht.

Handelssorten.

Das Präparat kommt in sehr verschiedenem Reinheitsgrad in den Handel. Die gewöhnlichen Sorten des Handels sind unvollständig in verdünnter Salzsäure und Wasser löslich, auch sind sie stark chlorid- oder nitrathaltig. Wird das kohlensaure Barium mit kohlensaurem Kalium oder Natrium aus einer Salzlösung gefällt, so enthält es immer noch Alkali. Man soll für analytische Zwecke nur das reinste, mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon gefällte kohlensaure Barium des Handels verwenden.

Barium chlorat. puriss.

Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2\,H_2O$. Molecular-Gew. = 244).

Wasserhelle, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die wässerige Lösung ist neutral.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kalk, Alkalien etc., Metalle und Nitrit: Siehe unter Barium carbonic.

Chlorsaures Salz: 2 g werden zerrieben und im Reagensglase mit 10 ccm starker Salzsäure wenig erwärmt, wobei sich keine gelbe Färbung der Krystalle oder der Lösung zeigt und kein Chlorgeruch auftritt.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Bariums siehe unter Barium acetic.

Anwendung.

Im Gange der Analyse dient das Chlorbarium zur Trennung von Säuren und insbesondere zur Entdeckung und Bestimmung der Schwefelsäure.

Handelssorten.

Neben dem reinen, für analytische Zwecke brauchbaren Präparate finden sich im Handel das Barium chlorat. depurat. cryst. und das Barium chlorat. in Mehlform. Letztere Präparate sind oft eisenhaltig und gelblich oder in Folge eines Gehaltes an Chlorcalcium feucht. Auch Chlorkalium ist nicht selten in dem gewöhnlichen Barium chlorat. des Handels enthalten. Es ist dem Verfasser ferner auch Barium chlorat. depurat. zu Händen gekommen, welches viel

chlorsaures Salz enthielt. Wittstein fand im käuflichen Chlorbarium unterschwefligsaures Barium. L. Blum (Rep. d. Chem. Ztg. 1890, S. 153) untersuchte ein als „chem. reines Chlorbarium" bezogenes Präparat, welches Chamäleonlösung stark reducirte und welches nach Blum's Ansicht Bariumsuperoxyd enthielt.

Barium hydric. cryst. puriss.

Bariumhydrat ($Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$. Molecular-Gew. = 315).

Rein weisse Krystalle, welche sich in Wasser unter Zurücklassung von nur wenig kohlensaurem Barium lösen.

Anmerkung. Statt rein weisser kommen zuweilen gelblich gefärbte Krystalle als „puriss." in den Handel.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Chloride: Die salpetersaure Lösung (1 : 30) zeigt auf Zusatz von salpetersaurem Silber keine Veränderung.

Kalk und Strontian, Metalle, Alkalien etc.: Die Untersuchungen werden nach den bei Barium carbonic. gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Anmerkung. Die gewöhnlichen Sorten des Handels enthalten häufig schwere Metalle (Blei).

Quantitative Bestimmung.

Bariumhydrat oder Barytwasser werden unter Lackmuszusatz mit Normalsäure auf Roth titrirt, 1 ccm Normalsäure ist gleich 0,15723 $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$.

Anwendung.

Das Bariumhydrat dient in der Analyse zur Fällung der Magnesia, zum Nachweis der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, zum Aufschliessen der Silicate, zur Darstellung von titrirter Alkalilauge u. s. w.

Handelssorten.

Siehe oben die Anmerkungen.

Barium nitric. puriss.

Salpetersaures Barium ($Ba(NO_3)_2$. Molecular-Gew. = 261).

Rein weisse, in Wasser klar zu neutraler Flüssigkeit lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Chlorid: Die Lösung (1 : 20) zeigt nach Zusatz von salpetersaurem Silber keine Veränderung.

Kalk und Strontian, Metalle, Alkalien etc.: Die Untersuchungen werden nach den bei Baryum chloratum gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Bariums siehe unter Barium acetic.

Anwendung.

Wie bei Barium chlorat.

Handelssorten.

Die zumeist für technische Zwecke in Anwendung kommenden gewöhnlichen Handelspräparate sind trübe löslich und oft bleihaltig.

Barium sulfurat.

Siehe unter Ferrum sulfurat.

Benzol puriss.

Benzol (C_6H_6. Molecular-Gew. = 78).

Wasserhelle, bei 80,5° siedende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0°. Specifisches Gewicht bei 15° gleich 0,885.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Der *Siedepunkt* und *Erstarrungspunkt* darf von den oben beschriebenen Angaben nicht erheblich abweichen. Weiteres siehe unter „Anwendung“ und „Handelssorten“.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe geschieht durch fractionirte Destillation.

Anwendung.

Das Benzol dient als Lösungsmittel für Harze, Fette, Jod u. s. w. Bei der gerichtlich chemischen Analyse wird es wie der **Petroleumäther und der Amylalkohol zur Trennung der Alkaloide** gebraucht. Otto (Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, Braunschweig bei Vieweg 1884, S. 110) giebt zur Reinigung der genannten Lösungsmittel folgende Vorschrift: „Petroleumäther. Man benutze den am niedrigsten (etwa unter 50° C.) siedenden Antheil des käuflichen Petroleumäthers (siehe folgenden Abschnitt), den man sich aus einer grösseren Menge des letzteren, nachdem man ihn, wie den Weingeist, durch kräftiges Schütteln mit weinsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser, von etwa vorhandenen Basen befreit hat, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch fractionirte Destillation — zweckmässig unter Zusatz von etwas Provenceröl — (um etwaige Riechstoffe zurückzuhalten) darstellt. Der so gereinigte Petroleumäther verdunstet, ohne Geruch zu hinterlassen. Ebenso hat man das Benzol und auch den Amylalkohol für forensische Zwecke zu behandeln, um sie von etwa vorhandenen basischen Stoffen zu befreien, deren Vorkommen in jenen Flüssigkeiten, wie im Alkohol, in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist."

Es befinden sich im Handel das „Benzol ex acid. benzoic." und das Benzol aus Steinkohlentheeröl. Das letztere ist das hier besprochene, in der Analyse gebräuchliche Benzol. Es wird im Grossen durch mehrmalige Rectification des sogenannten 90 procent. Benzols als sogenanntes krystallisirbares Benzol sehr rein gewonnen. Eine kleine Menge Thiophen, welche noch darin vorhanden ist, kann durch Schütteln mit Schwefelsäure entfernt werden. Das vollkommen reine Benzol löst sich ohne Bräunung in Vitriolöl und erzeugt beim Schütteln mit Isatin und 30 Th. Vitriolöl keine blaue Lösung. (Ber. d. d. chem. Ges. *16*, 1465 und *12*, 1311.) Prüfung von Benzol auf Thiophen vergl. Arch. d. Pharm. 1888, S. 175.

Handelssorten.

Die im Handel unter dem Namen „Benzol" oder seltener „Benzin" vorkommende Flüssigkeit ist entweder nahezu reines (krystallisirbares) Benzol (C_6H_6) oder ein Gemenge von Benzol mit Toluol, Xylolen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen, auch mit Cyanmethyl und Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe. Mit Rücksicht auf den Siedepunkt unterscheidet man besonders 30 procentige,

60procentige, 90procentige Handelswaare und das sogenannte krystallisirbare (fast chemisch reine) Benzol, welches in diesem Abschnitte beschrieben ist. Näheres über die Handelsprodukte und deren Werthbestimmung siehe Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Braunschweig 1886, S. 167.

Benzinum Petrolei (Aether Petrolei).

Petroleumäther.

Farblose, nicht fluorescirende Antheile des Petroleums, welche bei einer Wärme von 40—75° C. fast vollständig überdestilliren.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Geruch. Dieser darf weder an Theer (Steinkohlenöl), noch an Senf (Lignitbenzin) erinnern, er muss schwach und nicht unangenehm sein.

Siedepunkt. Siehe oben.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird durch die Siedepunktsbestimmung ausgeführt.

Anwendung.

Der Petroleumäther dient als Lösungsmittel für Alkaloide und viele andere Stoffe. Ueber **Petroleumäther für forensische Zwecke** siehe im Abschnitt über „Benzol".

Handelssorten.

Die im Siedepunkte sehr verschiedenen Sorten des Handels befinden sich in Hager's Commentar zur Pharm. Germ. II., S. 448ff. ausführlich beschrieben. Ein Verfälschungs- oder Unterschiebungsmaterial ist nach Hager (l. c.) das Lignitbenzin. Auch sogenanntes Steinkohlenöl kann in Frage kommen. Hager beschreibt zur Prüfung der Handelssorten eine Probe durch Tröpfelung auf eine Glasscheibe. (Siehe Hager's Handbuch d. Pharm. Praxis.)

Bismuth. oxydat. hydric.

Siehe unter Bismuth. subnitric. puriss.

Bismuth. subnitric. puriss.

Basisches Wismutnitrat ($[Bi(NO_3)] + [BiH_3O_3]_3$. Molecular-Gew. = 1179).

Weisses Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: 1 g wird bis zur Verjagung der Salpetersäure geglüht; der Rückstand darf im Marsh'schen Apparate mit Zink und verdünnter Schwefelsäure innerhalb einer halben Stunde keinen Arsenspiegel erzeugen.

Anmerkung. Bezüglich der verschiedenen sonstigen Methoden, welche zur Prüfung des Bismuth. subnitric. auf Arsen dienen können, verweise ich auf die grössere Arbeit von Flückiger im Archiv der Pharm. 1889, S. 26ff. Angeführt sei hier nur noch die Prüfung nach der Pharm. Germ. III. „Wird 1 g basisches Wismutnitrat bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben und in 3 ccm Zinnchlorürlösung gelöst, so darf sich im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht einstellen." Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche bei Ausführung der Arsenprüfungen zu beachten sind, siehe die Anmerkungen in dieser Schrift unter den Abschnitten über „Acid. hydrochloric." und „Ferr. sesquichlor.".

Kohlensäure, Blei u. s. w.: 0,5 g basisches Wismutnitrat lösen sich in der Kälte in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure und 5 Th. Wasser) ohne Entwickelung von Kohlensäure klar auf. Ein Theil dieser Lösung, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, gebe ein farbloses Filtrat. Ein zweiter Theil, mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gebe ein Filtrat, das nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

Chlorid, Schwefelsäure und Ammoniak: 0,5 g, in 5 ccm Salpetersäure gelöst, geben eine klare Flüssigkeit, welche, mit 0,5 ccm Silbernitratlösung versetzt, höchstens opalisirend getrübt, sowie durch 0,5 ccm einer verdünnten Baritnitratlösung nicht verändert werde. Mit Natronlauge im Ueberschuss erwärmt, darf das Präparat Ammoniak nicht entwickeln.

Anmerkung. Die beiden letzten Prüfungen sind der Pharm. Germ. III. entnommen.

Quantitative Bestimmung.

Nach der Pharm. Germ. III. wird der ungefähre Gehalt an Oxyd durch Glühen des Präparates bestimmt. Es sollen beim Glühen unter Entwickelung gelbrother Dämpfe von 100 Th. 79 bis 82 Th. Wismutoxyd verbleiben.

Anwendung.

Das Wismutsubnitrat wird zu der Böttger'schen Zuckerprobe und zu der von Xylander angegebenen (Zeitschr. f. analyt. Chemie

1888, S. 121) sehr zweckmässigen Modification der Böttger'schen Probe angewendet. Es dient ferner in der Analyse zum Ueberführen des arsenigen und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Säuren. Häufig wird zu letzterem Zweck auch das **Bismuth. oxydat. hydric.** verwendet, dessen Prüfung nach den vorstehend angegebenen Methoden auszuführen ist.

Handelssorten.

Das Wismutsubnitrat kommt nicht selten blei- und arsenhaltig in den Handel.

Bismuth-Kalium jodat. solut.

Siehe unter Acid-phospho-molybdänic.

Bromum.

Brom (Br. Atom-Gew. = 80).

Dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit, welche in ungefähr 30 Th. Wasser löslich ist.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: Einige Gramm Brom, in einem Porzellanschälchen freiwillig verdunstet, dürfen keinen Rückstand hinterlassen.

Chlor und Jod: Siehe unter „Acid. hydrobromic.".

Schwefel: Man versetzt überschüssiges wässeriges Ammoniak mit einigen grm. Brom, verdampft die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene, nimmt den Salzrückstand mit Wasser auf und prüft durch Hinzufügen von wenig Salzsäure und Chlorbarium auf Schwefelsäure.

Bromoform, Bromkohlenstoff: Die bei vorstehender Prüfung durch Eintragen von Brom in überschüssigen Salmiakgeist erhaltene Flüssigkeit muss klar sein.

Anmerkung. Organische Bromverbindungen scheiden sich nach dem Eintragen des Broms in Salmiakgeist allmälig in öligen Tropfen ab. (Schmidt, Lehrbuch der Pharm. Chemie.)

Quantitative Bestimmung.

Das Brom wird in einem Glaskügelchen abgewogen und in überschüssiges Jodkalium gebracht, alsdann zerdrückt man das Kügelchen und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm der Normallösung von Natriumthiosulfat ist gleich 0,008 g Brom. Ueber die nähere Ausführung der Bestimmung sowie über die quantitative Untersuchung von chorhaltigem Brom vergleiche die Handbücher der quantitativen Analyse (u. A. Fresenius, 6. Aufl., 1. Bd., S. 654).

Anwendung.

Das Brom findet in der Analyse vielfache Anwendung als Oxydationsmittel; es dient besonders zur quantitativen Schwefelbestimmung in organischen und anorganischen Substanzen. Bromwasser kann zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols benutzt werden. Die Bromlauge bzw. die Lösung von **unterbromigsaurem Natrium**, welche zu den Stickstoffbestimmungen im Knop'schen Azotometer dient, wird aus Brom und Natronlauge wie folgt hergestellt: Man löst 100 g Natriumhydroxyd in $1\frac{1}{4}$ Liter Wasser auf und versetzt die kalte Lösung nach und nach unter Umschütteln mit 25 ccm Brom.

Handelssorten.

Amerikanisches und englisches Brom stehen nach Hager an Reinheit dem deutschen Brom sehr nach.

Brucin. pur.

Siehe unter Diphenylamin und unter Acid. sulfuric. die Anmerkung.

Cadmium borowolframic.

Siehe unter Natrium wolframic.

Cadmium-Kalium jodat.

Siehe unter Acid. phospo-molybdänic.

Calcaria chlorata.

Chlorkalk ($Ca(ClO)_2 + Ca Cl_2 + 2 H_2O$.
Molecular-Gew. = 290).

Weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruche, das in Wasser unter Zurücklassung von Kalkhydrat löslich ist und in 100 Theilen mindestens 25 Theile wirksamen Chlors enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Ermittelung des *Gehaltes an wirksamem Chlor* macht eine weitere Untersuchung überflüssig.

Quantitative Bestimmung.

Das Wirkungsvermögen des Chlorkalks richtet sich nach seinem Gehalte an wirksamem Chlor. Das letztere bestimmt man quantitativ nach einer der bekannten chlorimetrischen Methoden. Einfach und sehr zuverlässig ist die Analyse mit arseniger Säure, welche in allen Anleitungen und Lehrbüchern der quantitativen Analyse ausführlich beschrieben ist. (Siehe u. A.: Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 370.) Von Lunge wird in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 19, S. 869 auch eine sehr bequem auszuführende Methode der Werthbestimmung von Chlorkalk beschrieben; dieselbe wird mit dem Nitrometer unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt.

Anwendung.

Der Chlorkalk dient als Oxydationsmittel, unter Anderem zum Nachweis des Anilins nach Runge. Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd sind von Volhard und von Göhring zur bequemen Darstellung kleinerer Mengen Sauerstoffgas im Kipp'schen Apparat empfohlen worden. (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 253.)

Chlorkalk, welcher **in feste Würfel gepresst ist,** wird jetzt vielfach zur bequemen Entwickelung von Chlor im Kipp'schen Apparate benützt. (Vergl. Pharm. Ztg. 1889, S. 641 und Liebig's Ann. Chem. 1889, S. 253, 239.)

Handelssorten.

Der Chlorkalk wird im Handel meistens nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. Der 100procentische Chlorkalk ist nach Gay-Lussac ein solcher von 31,8 Proc. Chlorgehalt. Man kann danach die Procente leicht in Grade umrechnen und umgekehrt die Grade in Procente. Die Gay-Lussac'schen Grade entsprechen den Litern Chlorgas, welche aus 1 Kilo Chlorkalk erhalten werden können. Ein Chlorkalk von 90 Grad enthält daher im Kilogramm 90 Liter wirksames Chlor. Der Chlorkalk verliert beim Aufbewahren Chlor.

Calcium chloratum crystallisat. puriss.

Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6H_2O$. Molecular-Gew. = 219).

Grosse, zerfliessliche, wasserhelle Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Fremde Metalle und Schwefelsäure: Die Lösung in Wasser (1 : 5) ist klar und neutral und erweist sich sowohl nach Zusatz von Schwefelammonium, als auch nach Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser als vollständig frei von fremden Metallen; ebenso zeigt die Lösung (1 : 20) nach Zusatz von Chlorbarium und einigen Tropfen Salzsäure innerhalb mehrerer Stunden keine Veränderung.

Vollständig löslich in absolutem Alkohol (1 : 10).

Ammon: 2 g werden mit Natronlauge gekocht, wobei sich kein Ammoniak entwickelt. (Letzteres durch feuchtes Curcumapapier zu erkennen.)

Baryt etc.: Die Lösung (1 : 20) zeigt nach Zusatz von Gypswasser bei längerem Stehen keine Veränderung und wird auch durch Ammoniak nicht getrübt.

Quantitative Bestimmung.

Der Kalk wird als oxalsaures Calcium gefällt, dann geglüht und als Calciumoxyd gewogen. Das Chlor bestimmt man als Chlorsilber.

Anwendung.

Das Salz dient hauptsächlich zum Nachweis und zur Trennung organischer Säuren.

Handelssorten.

Neben dem **Calcium chlorat. cryst. pur.** finden sich im Handel das **Calcium chlorat. pur sicc.**, das **Calcium chlorat. pur fus.** und das **Calcium chlorat. crud. sicc.** Die letzteren Präparate werden zum Trocknen der Gase gebraucht. Das reine getrocknete oder geschmolzene Chlorcalcium ist weiss, das rohe Präparat ist dagegen von grauer Farbe.

Calcium oxydatum e marmora.

Aetzkalk aus Marmor (Ca O. Molecular-Gew. = 56).

Weisse Stücke, welche sich beim Besprengen mit Wasser stark erhitzen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Thonerde etc.: 5 g geben mit 4 Th. Wasser gelöscht einen dicken Brei, der sich in verdünnter Salzsäure ohne starkes Aufbrausen unter Zurücklassung von nur wenig Sand etc. löst. Ein Theil dieser Lösung giebt beim Uebersättigen mit Ammoniak nur einen geringen Niederschlag von Thonerde und Eisen; der andere Theil der Lösung zeigt auf Zusatz von Chlorbariumlösung nur schwache Trübung.

Quantitative Bestimmung.

Der Kalk wird gelöscht, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, filtrirt, mit oxalsaurem Ammon gefällt und das auf diese Weise erhaltene oxalsaure Calcium in üblicher Weise als Ca O bestimmt. Die Magnesia bestimmt man im Filtrat von oxalsaurem Calcium. Etwaigen Gehalt an Kohlensäure bestimmt man nach Gewicht oder Volumen unter Anwendung der Apparate, welche für diese Zwecke in den Lehrbüchern der quantitativen chemischen Analyse beschrieben sind. Siehe in letzter Hinsicht u. A. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 590 bis 605.

Anwendung.

Der Kalk dient als Hydrat zum Austreiben des Ammons, als Kalkwasser wird er zum Nachweis der Kohlensäure und zur Unterscheidung der Weinsäure und der Citronensäure gebraucht.

In der quantitativen Analyse dient der Kalk als **Natronkalk** zur Bestimmung des Stickstoffs nach Will-Varrentrapp. Der Natronkalk ist durch eine blinde Bestimmung (unter Zugabe von chemisch reinem Zucker*)) auf etwaigen *N-Gehalt* zu untersuchen.

*) Man nimmt am besten **chem. reinen Traubenzucker,** denn nach Kreusler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 362) enthält sogar der rein weisse käufliche Candiszucker noch 0,012 Proc. Stickstoff. Weisse Raffinade enthält 0,055 N.

Reinster gebrannter Kalk oder reinster Natronkalk (siehe unter „Calcium oxydat. aus isländ. Doppelspath") dient zur Bestimmung des Schwefels, Phosphors und Chlors in organischen Substanzen und muss für letztere Zwecke durch blinde Bestimmung auf genannte Stoffe untersucht werden, da selbst die reinsten Sorten Calc. oxydat. hydr. e marmor. des Handels, in grösserer Menge untersucht, sich besonders von Schwefel und Chlor selten absolut frei zeigen.

Handelssorten.

Neben deutlichen Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Eisen zeigen alle Handelspräparate, welche ich untersucht habe, deutliche, oft starke Schwefelsäurereaction. Aus isländ. Doppelspath konnte ich ein reineres Präparat in Stücken, von der Form der Doppelspath-Krystalle, erhalten.

Brüggelmann glüht zur Herstellung eines schwefelsäurefreien Präparates für quantitative Schwefelbestimmung reines salpetersaures Calcium. (Fresenius, Zeitschrift Bd. 15, 185.)

Bei dem gewöhnlichen Aetzkalk des Handels unterscheidet man zwischen fettem und magerem Kalk. Letzterer löscht sich nicht so gut wie der fette Kalk. Die Magerkeit kann entweder durch einen Magnesiagehalt oder durch Beimengung von Kieselsäure, frei oder gebunden (Thon, Eisensilicat), herbeigeführt werden.

Calcium oxydatum aus isl. Doppelspath.

Aetzkalk aus Doppelspath (Ca O. Molecular-Gew. = 56).

Stücke von der Form der Doppelspath-Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: 3 g werden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbarium versetzt; nach 12stündigem Stehen zeigen sich keine oder höchstens kaum sichtbare und unwägbare Spuren von schwefelsaurem Barium.

Phosphorsäure und Chlor: Man löst 3 g in verdünnter Salpetersäure und prüft mit Silberlösung resp. Molybdänlösung.

Anwendung etc.

Siehe im vorigen Abschnitte.

Calcium phosphoric. (acid. und basic.)

Siehe unter Natrium phosphoric.

Calcium sulfuricum pur. praec.

Schwefelsaures Calcium ($CaSO_4 + 2H_2O$. Molecular-Gew. = 172).

Weisses Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Fremde Stoffe: 2 g geben beim Erwärmen mit 10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon in der Hitze nicht verändert wird. Die Lösung wird mit oxalsaurem Ammon ausgefällt und filtrirt. Dieses Filtrat hinterlässt beim Erhitzen in der Platinschale höchstens minimale Spuren von Rückstand.

Quantitative Bestimmung.

Man digerirt eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlensauren Natrium, filtrirt, wäscht aus und bestimmt das kohlensaure Calcium alkalimetrisch mit Normalsalzsäure und Normalkali. Im Filtrat von kohlensaurem Calcium wird in üblicher Weise mit Chlorbarium die Schwefelsäure bestimmt.

Anwendung.

Das Calc. sulfuric. dient zur Herstellung des Gypswassers, welches zum Nachweis der Oxalsäure und zur Untersuchung auf Barium, Strontium, auch zur Titerstellung einer Seifenlösung für die Härtebestimmung in Wasser gebraucht wird.

Handelssorten.

Statt des präcipitirten schwefelsauren Calciums findet zur Herstellung des Gypswassers zweckmässig das sogenannte **Marienglas** Verwendung, welches ebenfalls in den Handel kommt. Als weiteres Präparat des Handels ist das rohe Calcium sulfuric., der gewöhnliche Gyps, zu nennen.

Calcium sulfurat.

Siehe unter „Ferrum sulfurat.“.

Carbo animal. pur. humid.

Thierkohle.

Feuchte Kohle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salzsäure: Man kocht 5 g Kohle mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat darf auf Zusatz von salpetersaurem Silber keinen Niederschlag geben.

Entfärbungsvermögen etc.: Prüfung siehe in nachstehender Anmerkung.

Anmerkung. Die im analytischen Laboratorium in Anwendung kommende Kohle ist entweder die gewöhnliche **Knochenkohle** oder die oben beschriebene, mit Säure gereinigte **Thierkohle** oder auch die gewöhnliche oder gereinigte **Blutkohle,** welche ein besonders starkes Entfärbungsvermögen besitzt. Die Kohle soll frei von Schwefelcalcium sein, welche Verunreinigung leicht an einem Schwefelwasserstoffgeruch beim Uebergiessen mit Salzsäure erkannt wird. Ob eine gereinigte Kohle genügend mit Säure behandelt ist, ergiebt sich beim Digeriren einer Probe mit Säure. Etwaiger Zuckergehalt einer Knochenkohle wird durch mehrmaliges Auskochen von ca. 200 g Kohle mit Wasser, Eindampfen des Auszugs auf 30 ccm, Klären dieser rückständigen Flüssigkeit durch tropfenweise Zugabe von Bleiessig und Untersuchung im Polarisationsapparat nachgewiesen.

Wichtig ist die Bestimmung der entfärbenden Kraft der Kohle; es sind zu diesem Zwecke eine Anzahl von Apparaten besonders zur Untersuchung der in der Zuckerfabrikation viel in Anwendung kommenden Knochenkohle vorgeschlagen, so u. A. das Salleron'sche Colorimeter und das Colorimeter von Dubosq. Eine einfache Methode, welche für die Untersuchung der im analytischen Laboratorium in Anwendung kommenden Kohle genügt, theilt G. Laube mit und zwar für Knochenkohle. Die Methode kann aber auch zur vergleichenden Untersuchung anderer Kohlensorten Anwendung finden. Aus guter Knochenkohle entfernt man nach Laube (Arch. d. Pharm. 1887, S. 133) evt. weissgebrannte, fehlerhafte Stücke, verwandelt die Kohle in ein feines Pulver, trocknet dieses bei 100° und bewahrt es als „Normalknochenkohle" auf. Andererseits löst man 50 bis 100 g Karamel (sogenannte Zuckercouleur, wie solche in Liqueurfabriken zu haben ist) in gleich viel Wasser, giebt 100 ccm Alkohol hinzu, verdünnt das Ganze auf 1 Liter, lässt die Flüssigkeit einige Tage absetzen, filtrirt dann und bewahrt sie als „Normalfarbe" auf. Mittelst dieser Normalfarbe bestimmt man den Entfärbungscoëfficienten der

Normalkohle, indem man 5 g der letzteren mit 200 ccm Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt, 10 ccm von der Farbstofflösung hinzugiebt, noch 10 Minuten gelinde weiter kochen lässt, wobei man das Verdunsten des Wassers durch einen Rückflusskühler vermeidet, dann durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. Jetzt misst man 200 ccm Wasser ab und lässt aus einer Messpipette so lange von der Normalfarbe hinzufliessen, bis die Flüssigkeit mit dem Filtrat von der Normalkohle genau gleiche Farbenintensität zeigt, was sich am besten in Reagircylindern von gleichem Durchmesser beobachten lässt. Gesetzt, man hätte zur Erlangung gleicher Farbenintensität den 200 ccm Wasser 2,1 ccm Normalfarbe zufügen müssen, so ergiebt sich als von der Knochenkohle entfärbt 10,0 ccm — 2,1 ccm = 7,9 ccm.

Liegt nun eine Probe Knochenkohle zur Untersuchung vor, so bringt man dieselbe durch Pulverisiren ganz genau auf den Feinheitsgrad der Normalkohle und verfährt im Uebrigen wie vorher angegeben. Wären dann beispielsweise durch 5 g Normalkohle 7,9 ccm Normalfarbe entfärbt worden, von der zu untersuchenden Kohle aber nur 5,5 ccm, so würde das Entfärbungsvermögen der letzteren (im Vergleich zur Normalkohle) = 70 Procent sein.

Anwendung.

Die Thierkohle dient in der Analyse als Entfärbungsmittel.

Handelssorten.

Siehe oben unter Anmerkung.

Charta exploratoria rubra et coerulea
(rothes und blaues Lackmuspapier)
und andere Reagenspapiere und Indicatoren.

Prüfung im Allgemeinen.

Das Lackmuspapier und die anderen Reagenspapiere müssen von *gleichmässiger Farbe* sein, auch dürfen sie nicht zu stark gefärbt sein, da mit der Vermehrung des Farbstoffes die Empfindlichkeit nachlässt und umgekehrt mit der Verringerung steigt.

E. Dieterich bestimmte an von ihm selbst vorsichtig hergestellten Reagenspapieren die *Empfindlichkeitsgrenze* und fand folgende Werthe:

Reagenspapier aus:	x-fache Verdünnungen:			
	SO_3	HCl	KHO	NH_3
Lackmus (blau) . .	40 000	50 000	—	—
Lackmus (roth) . .	—	—	20 000	60 000
Curcuma	—	—	18 000	35 000
Alkanna (roth) . .	—	—	25 000	80 000
Alkanna (blau) . .	60 000	80 000	—	—
Blauholz	—	—	35 000	90 000
Fernambuk . . .	—	—	30 000	80 000
Georginen	8 000	10 000	8 000	20 000
Heidelbeeren . . .	—	—	6 000	15 000
Hollunderbeeren . .	—	—	5 000	10 000
Kreuzbeeren . . .	—	—	15 000	35 000
Cochenille	8 000	10 000	—	—
Rhabarber	—	—	8 000	20 000
Zwiebelschalen . .	—	—	8 000	20 000
Phenolphtaleïn . .	—	—	20 000	—
Tropäolin	10 000	15 000	—	—
Rosolsäure	—	—	20 000	90 000
Congoroth	2 500	3 000	—	—

(Pharm. Centralhalle 1887, S. 498.)

Was *die Reinheit eines anzuwendenden Indicators* betrifft, so sollten Lackmus und Curcuma stets in gereinigtem Zustande angewendet werden. Man prüft die Indicatoren am besten dadurch, dass man sie praktisch verwendet und sieht, ob sie hinsichtlich der *Empfindlichkeit* und des Verhaltens zu schwächeren und mehrbasischen Säuren dem entsprechen, was man nach den Angaben der Literatur von ihnen verlangen soll. Es ist dabei wohl zu berücksichtigen, dass man bei der richtigen Temperatur prüft, indem z. B. schwefligsaure und phosphorsaure Alkalien dem Phenolphtaleïn gegenüber ganz verschiedene Alkalität zeigen, wenn sie in heisser oder kalter Lösung geprüft werden. (Thomson, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885, S. 222ff. und 1888, S. 36—61; an diesen Stellen befindet sich auch eine Zusammenstellung der die einzelnen Indicatoren betreffenden Literatur der letzten Zeit.)

Die Empfindlichkeit einiger Indicatoren ermittelte Thomson, indem 100 ccm destillirtes Wasser mit 0,5 ccm Indicatorlösung versetzt wurden und dann $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure resp. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zugefügt wurde, bis eben die Farbenveränderung vollendet war.

Eine Lackmuslösung enthielt z. B. 20 g Trockensubstanz im Liter. Die in eben beschriebener Weise ermittelte Menge von Säure

oder Lauge, die zum Farbenumschlag nöthig ist, beträgt 0,5 ccm $^1/_{10}$ Normalflüssigkeit bzw. 0,05 ccm oder ca. 1 Tropfen Normallösung.

Eine Lösung von Methylorange enthielt 0,15 g in 1 Liter Wasser gelöst. In angegebener Weise auf ihre Empfindlichkeit geprüft, verbrauchten 0,5 ccm der Lösung 0,5 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure, um von gelb in roth überzugehen.

Phenolphtaleïn wurde in einer Lösung von 50 proc. Alkohol angewendet, die 0,5 g im Liter enthielt. 0,5 ccm derselben brauchten 0,1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, um aus farblos in roth überzugehen.

Bezüglich des Weiteren über Prüfung einzelner Indicatoren siehe auch nachstehend:

Die verschiedenen Indicatoren und deren Anwendung.

Die Indicatoren finden beim Titriren Anwendung. Von den vielen aus Pflanzen hergestellten und künstlich erhaltenen Farbstoffen, welche als Indicatoren in Betracht kommen, seien nachstehend kurz erwähnt*):

Lackmus ist einer der wichtigsten Indicatoren. Der käufliche Lackmus kommt in Würfeln in den Handel. Diese Würfel enthalten neben dem Farbstoff sehr viel kohlensauren Kalk und Gyps.

Die Hauptmasse des Lackmusfarbstoffes besteht nach Kane aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an NH_3, Kali und Kalk. Die Qualität der Lackmuswürfel wird nach dem *Farbenton* und der *Intensität der wässerigen Auszüge* beurtheilt. Man stellt aus dem Lackmus das Azolitmin, die Lackmustinctur und die Lackmuspapiere her.

Das **Azolitmin puriss.** ist ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es bildet mit den Alkalien leicht lösliche blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus). Das Azolitmin ist nach Kane der eigentlich wirksame Bestandtheil des Lackmus. Kretzschmar (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, S. 341) giebt die Vorschrift zur Herstellung einer Azolitminlösung (einer Lackmustinctur), welche nach diesem Verfasser „einen Indicator darstellt, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Uebergangs genügt".

*) Näheres über die Anwendung der einzelnen in der Technik gebräuchlichen Indicatoren siehe auch: Böckmann, Chem.-techn. Untersg. bei Springer, Berlin 1888, S. 95ff.

Lackmustinctur. Dieselbe wird nach Kretzschmar (l. c.) aus dem Azolitmin Kane's (Siehe dieses) oder nach Mohr hergestellt. Mohr lässt den Lackmus zuerst pulvern und mit 85procentigem Weingeist einige Male auskochen, um die reactionsstörenden Pigmente zu beseitigen; erst aus dem so vorbereiteten Lackmus wird alsdann die Tinctur bereitet. Die Lackmustinctur ist eine violette Flüssigkeit, welche sich mit Spuren Alkali blau und mit Spuren Säure roth färbt. Sie muss in offenen, mehr breiten als hohen, nur zum Theil gefüllten Flaschen aufbewahrt werden, da sie sonst die Farbe verliert. Es ist von besonderer Wichtigkeit, dass der Lackmusauszug kein kohlensaures Alkali enthalte. Ueber Herstellung einer richtigen Tinctur siehe Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl., S. 77 ff. Ebendaselbst siehe auch über Anwendung der Tinctur. Ueber die Herstellung eines leicht aufzubewahrenden Lackmuspräparats berichtet Stolba in Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, S. 60.

Lackmuspapiere. Prüfung und Empfindlichkeit derselben siehe oben. Ueber die besonderen Vorsichtsmassregeln, welche bei Herstellung der Lackmuspapiere und der Tinctur zu beobachten sind, siehe u. A. Pharm. Centralhalle 28, 603, ferner Böckmann, Chem.-technische Untersuchungen, Berlin bei Springer, 1888, S. 95 ff.

Curcumapapier. Die Curcumawurzel enthält zwei gelbe Farbstoffe, von denen der eine in Wasser, der andere in Alkohol löslich ist. Der wasserlösliche ist unempfindlich gegen Alkalien, der in Weingeist lösliche aber sehr empfindlich. Das Curcumapapier wird daher viel empfindlicher, wenn man aus der Wurzel den in Wasser löslichen Stoff vorher mit vielem Wasser auszieht und dann erst die zur Bereitung des Papiers erforderliche Tinctur durch Extraction mit Weingeist herstellt.

Das Curcumapapier ist nicht bei kohlensaurem Natrium oder Kalium zu gebrauchen, sondern nur bei ätzendem Alkali oder Erden. Ueber Anwendung von Curcuma siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 54.

Cochenilletinctur. Man stellt sie nach Luckow aus 3 g Cochenille mit $^1/_4$ Liter eines Gemenges von 3 bis 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist her. Die Cochenilletinctur hat den Vorzug vor Lackmus, dass sie gelöste kohlensaure Erden ganz deutlich anzeigt und zu messen erlaubt, was bei Lackmus nicht der Fall ist.

Hämatoxylin und Blauholz. Hämatoxylin ist als Indicator in der Acidi- und Alkalimetrie wenig geeignet, wohl aber als Indicator

verschiedener Stoffe, z. B. der Kupfersalze. Hämatoxylinpapier wird durch Spuren Ammon an der Luft blau. Statt aus reinem Hämatoxylin kann die Hämatoxylintinctur auch durch Ausziehen von reinem Blauholz hergestellt werden. (Vergl. Mohr, Titrirmethode 6. Aufl., S. 84).

Rosolsäure (Corallin), **Salicylsäure** und **Fluorescein.** Herstellung und Anwendung siehe u. A. Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 85, 87 u. 88.

Phenolphtaleïn. Dasselbe kann zur Bestimmung der kaustischen neben kohlensauren Alkalien, ferner zur Bestimmung von kohlensauren neben doppeltkohlensauren Alkalien verwendet werden. Mit dem geringsten Ueberschuss eines fixen Alkalis färbt sich Phenolphtaleïn deutlich roth, welche Färbung durch ein Minimum von Säure (auch Kohlensäure) wieder verschwindet. Die Salze der fixen Alkalien üben keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaction aus, wohl aber die Ammoniumsalze. Zu Ammoniakbestimmungen ist das Phenolphtaleïn daher nicht empfehlenswerth. (Näheres siehe Mohr, l. c., S. 88).

Das reine Phenolphtaleïn ist ein gelblich-weisses oder fast weisses krystallinisches Pulver, schmilzt bei 150° C., ist wenig in Wasser löslich, löst sich aber leicht mit blassgelblicher Farbe in Weingeist. Die Lösung wird von Alkalien intensiv roth gefärbt, auf Zusatz von Säuren tritt dann bei reinem Phenolphtaleïn wieder Entfärbung ein.

Je reiner das Präparat ist, desto vorzüglicher und vollkommener ist seine Wirkung. Das reine Phenolphtaleïn hat die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ und wird nach Baeyer dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 10 Thln. Phenol mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 115—120° C.; es ist demnach das Phtaleïn des Phenols. Die Reaction verläuft nicht so quantitativ, dass nicht auch viele Nebenproducte entstehen, und diese sind es gerade, die die vorzüglichen Eigenschaften verdecken können, namentlich enthält die Masse harzige Körper, die nach Zusatz von Säuren zu der Lösung des Körpers nicht wie Phenolphtaleïn farblos werden. (R. Rieth, Volumetrische Analyse.)

Tropäoline. Namentlich die Marken 00 und 000 finden als Indicator bisweilen Anwendung, sollen aber anderen Indicatoren gegenüber keine besonderen Vorzüge haben. Bezüglich der Eigenschaften dieser Körper vergl. u. A. Hager, Handbuch der Pharm.

Praxis, Ergänzungsband S. 1239 und Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 108.

Methylorange. Dasselbe kam früher unter den Namen Helianthin, Poirrier's Orange III in den Handel und besteht aus dem Natrium- oder Ammoniumsalz der Dimethylanilinazobenzolsulfosäure. Es ist ein orangegelbes in siedendem Wasser leicht lösliches Pulver. Seine Lösungen werden durch Salzsäure roth gefärbt, Alkalien bewirken keine Veränderung. Ueber die Verwendung dieses vorzüglichen Indicators zur Bestimmung von Alkalien und Erden in Form von borsauren Salzen, zur Bestimmung von Schwefelalkalien, zur directen Bestimmung der kohlensauren Alkalien, über die Verwendungsform des Methylorange bei Gegenwart von schwefligsauren Alkalien siehe die Lehrbücher der Titrirmethode (so u. A. Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl., S. 91 u. S. 165). Auch in den Zeitschriften der analytischen Chemie wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Abhandlungen über Methylorange veröffentlicht. Vergl. u. A. die Arbeiten von R. T. Thomson in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885, S. 222 ff., ferner 1888, S. 54 ff.

Phenacetolin wird hergestellt durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenol, concentrirter Schwefelsäure und Eisessig und Auslaugen der freien Säure durch Wasser. Der Rückstand dient als Indicator. In kaustischen Alkalien löst sich Phenacetolin mit blassgelber Farbe, mit kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden bildet dasselbe intensiv rothe Verbindungen.

Congoroth entsteht durch die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphtionsäure. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich; die Lösung wird durch Säuren, selbst in geringer Menge, blau gefärbt. Durch Zusatz von Alkali wird die blaue Farbe wieder in Roth umgewandelt. Rothes Congopapier kann durch Tränken von Papier mit der Lösung des Farbstoffes hergestellt werden; blaues wird dadurch erhalten, dass man rothes Congopapier in Säure eintaucht. Ueber den Werth dieses Indicators sind in der Literatur der letzten Jahre eine grössere Reihe von Abhandlungen veröffentlicht und verweise ich u. A. auf die Abhandlungen von Thomson, Vulpius, Julius, Williams, Smith u. A. (Zeitschr. f. analyt, Chemie 1888, S. 40 ff.).

Congoroth ist vorgeschlagen als Reagens auf freie Säure, zum Titriren des Anilins etc.

Lackmoid. Seine Darstellung erfolgt durch Einwirkung von

salpetersaurem Natrium auf Resorcin. Glänzende, rothbraune Masse, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser. Die Lösung zeigt eine eigenthümliche Rothfärbung, welche durch eine Spur Alkali sofort in Blau übergeht. Ueber die Eigenschaften und die Anwendbarkeit dieses sehr brauchbaren Indicators siehe die oben mehrfach erwähnten bekannten Arbeiten von Thomson (auch Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 45 ff.; ebendaselbst siehe auch die Herstellung des Lackmoidpapieres).

Galleïn (Pyrogallol-Phtaleïn). Empfindlicher Indicator, welcher neutrale Lösungen blassbraun färbt und durch einen kleinen Alkaliüberschuss rosenrothe Färbung bewirkt (von Dechan empfohlen).

Indigblauschwefelsäure ist ebenfalls als Indicator vorgeschlagen.

Lösliches Blau (C_4 B von Poirrier). Dieser und der vorstehend genannte Indicator sind von Engel und Ville empfohlen und finden sich u. A. in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 37 beschrieben.

Anmerkung. Die in der *Technik gebräuchlichen Indicatoren* sind Lackmus, Lackmoid, Azolithmin, Methylorange, Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Cochenilletinctur, Phenacetolin, Fluoresceïn, Curcumapapier, Hämatoxylinpapier, Congopapier, Galleïn und Blau C_4 B von Poirrier. Näheres über dieselben siehe vorstehend.

Chloroformium.

Chloroform ($CHCl_3$. Molecular-Gew. = 119,1).

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, bei 60 bis 62° siedend. Spec. Gew. 1,485 bis 1,489.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Säure: Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silberlösung geschichtet wird.

Chlor: Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf keine Bläuung derselben eintreten.

Fremde Chlorverbindungen: 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 ccm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Anmerkung. Ueber Untersuchung des Chloroforms sind in den letzten Jahren eine Anzahl Arbeiten erschienen; eine Besprechung dieser Arbeiten siehe in Pharm. Ztg. 1889, S. 29.

Quantitative Bestimmung.

Man erwärmt nach Baudrimont Chloroform mit Fehling'scher Lösung. $CHCl_3 + 2\,CuO + 5\,KOH = Cu_2O + 3\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O$ (Beilstein, organ. Chemie).

Anwendung.

Chloroform dient als Lösungsmittel für Alkaloide etc. und zum Nachweis des Anilins (siehe dieses).

Handelssorten.

Neben dem Chloroform der Pharm. Germ. (die oben beschriebene Sorte) findet sich im Handel das Chloroform e Chloral. Beide Sorten sind der Haltbarkeit wegen mit ca. $^1/_2$ Proc. Alkohol versetzt. Ganz reines alkoholfreies Chloroform hat ein spec. Gew. von 1,502, zersetzt sich aber leicht.

Neuerdings hat man im Chloroform des Handels Spuren von Arsen gefunden. Im Allgemeinen ist die Handelswaare sehr rein, und ist das Chloroform der Ph. Germ. meistens dem zu hohem Preise verkäuflichen Chloroform e Chloral. vollständig an Reinheit gleich.

Cobaltum nitricum puriss.

Salpetersaures Kobaltoxydul ($Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$. Molecular-Gew. = 290,1).

Rothe, an der Luft zerfliessliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Die Lösung (1 : 20) giebt auf Zusatz von Chlorbarium keine Trübung.

Blei, Kupfer etc.: 2 g, in 50 ccm Wasser gelöst, zeigen nach Zusatz von 2 ccm Salpetersäure und Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung.

Alkalische Salze etc.: 2 g werden in 100 ccm Wasser gelöst, aus dieser Lösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium das

Kobalt gefällt, das Filtrat hiervon dampft man ein und glüht, wobei kein wägbarer Rückstand verbleiben darf.

Quantitative Bestimmung.

Man fällt das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali, löst den Niederschlag nach dem Trocknen und Auswaschen in der genügenden Menge Salzsäure und fällt aus dieser Lösung das Kobalt wieder mit Kalilauge, um es dann als metallisches Kobalt zu bestimmen. Auf diese Weise wird Kobalt zugleich von Nickel getrennt. Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche bei Ausführung dieser Analyse zu beobachten sind, siehe die Handbücher der analytischen Chemie, u. A. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., 1 Bd., S. 269 und S. 582. Ebendaselbst siehe die Trennung des Kobalts von anderen Metallen.

Anwendung.

Das Kobaltnitrat ist ein Löthrohrreagens auf Zink, Thonerde und Magnesia.

Handelssorten.

In denselben hat Verfasser häufig grössere Mengen Kobaltsulfat und Nickelverbindungen gefunden.

Cochenille (Tinctur).

Siehe Seite 100.

Congoroth.

Siehe Seite 102.

Cuprum Ammonium chlorat.

Siehe unter Cupr. bichlorat. cryst.

Cuprum bichlorat. cryst. pur.

Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$. Molecular-Gew. = 170,5).

Grüne Krystalle, welche an feuchter Luft zerfliessen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Wie *bei Cuprum sulfuric. angegeben.* Mit Chlorbarium ist ferner auf Schwefelsäure zu prüfen. Das Präparat muss in Wasser und auch in Alkohol vollständig löslich sein.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird, wie bei Cuprum sulfuric. puriss. angegeben, ausgeführt. Das bei der Bestimmung erhaltene Kupfersulfür muss auf einen Gehalt an Blei geprüft werden.

Anwendung.

Eine neutrale Lösung von Kupferchlorid diente nach Berzelius zu den Bestimmungen des Kohlenstoffs im Eisen. An Stelle des reinen Kupferchlorids nimmt man jetzt nach Creath (Chem. Centralbl. 1877, S. 686 und Eng. and Min. Journ. *23*, 16) eine Lösung von Kupferchlorid und Chlorammonium (340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 ccm Wasser). Noch zweckmässiger dürfte es sein, das reine krystallisirte **Ammonium-Kupferchlorid** zu nehmen, welches aus der gemischten Lösung von Chlorammonium und Kupferchlorid erhalten wird. Dieses Salz bildet blaue Krystalle, welche in Wasser unzersetzt löslich sind.

Handelssorten.

Neben dem reinen Präparat kommt das gewöhnlich stark sulfathaltige Kupferchlorid für technische Zwecke in den Handel. Letzteres dient als Oxydationsmittel namentlich für die Darstellung des Methylvioletts. Bei seiner Untersuchung ist die Bestimmung des Kupfergehaltes maassgebend. Ausserdem soll das Präparat ziemlich klar in Wasser löslich sein (Böckmann).

Cuprum chlorat. alb. (monochlorat.).

Kupferchlorür (Cu_2Cl_2. Molecular-Gew. = 198).

Weisses Pulver, welches sich leicht in Salzsäure und auch in Ammoniak löst. Das Kupferchlorür färbt sich im Licht oder wenn es der Luft ausgesetzt wird, sehr rasch grünlich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die gute Beschaffenheit des Kupferchlorürs ergiebt sich zunächst durch das Aeussere. Ein Präparat, welches mangelhaft hergestellt oder aufbewahrt wurde, ist *nicht weiss, sondern grün oder braun.* Zur Prüfung und zur **quantitativen Bestimmung** des Kupfers oxydirt man das Chlorür und verfährt im Weiteren, wie bei Cuprum

sulfuric. puriss. angegeben ist. Die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure muss rasch und reichlich Kohlenoxyd absorbiren.

Anwendung.

Die Lösungen des Kupferchlorürs in Salzsäure und in Ammoniak absorbiren manche gasförmigen Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd; sie dienen daher zur quantitativen Bestimmung dieser Körper. Auch zur quantitativen Bestimmung von Antimon- und Arsenwasserstoff ist eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür sehr geeignet. (Riban, Chem. Centralbl. 1879, S. 348.) Thomas giebt zur Herstellung einer Kupferchlorürlösung von guter Wirksamkeit in Chem. N. *37*, 6 eine Vorschrift. (Siehe auch Chem. Centralbl. 1878, S. 136.)

Handelssorten.

Unreine Präparate von schmutzig grüner oder brauner Farbe kommen häufig im Handel.

Cuprum metallic. puriss.

Kupfer (Cu. Atom-Gew. = 63,5).

Röthliches Pulver, dünnes Blech oder Draht.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Eisen, Silber, Blei etc.: 2 g lösen sich klar in Salpetersäure. Die Lösung wird weder durch Ammon noch durch Salzsäure getrübt und hinterlässt nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand.

Arsen und Oxydul: Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparate. Eine einfache Methode zur Bestimmung von Arsen im metallischen Kupfer hat J. Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, *6*, 352 oder Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 154) angegeben. Bestimmung von Kupferoxydul im metallischen Kupfer nach Hampe siehe: Dewey in Journ. Anal. Chim. 1889, *3*, 33 oder Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 96.

Quantitative Bestimmung.

Man löst das Metall in der genügenden Menge Salpetersäure, fällt das Kupfer aus der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff und verfährt mit dem gefällten Kupfersulfid wie unter „Cupr. oxydat. pur." S. 109 angegeben ist. Bezüglich der ausführlichen chemischen Analyse der Kupfersorten des Handels siehe Fresenius, Qant. chem. Analyse, 6. Aufl. 2. Bd. S. 509 ff.

Anwendung.

Das reine metallische Kupfer, welches durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit reinem Zink, Auskochen mit Salzsäure und event. Schmelzen unter einer Decke von Borax und Auswalzen erhalten wird, dient unter Anderem zum Fällen des Eisens nach Fuchs. Auch zum Nachweis des Arsens nach Reinisch, zur Elaïdinprobe bei Untersuchung der Fette und zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper wird das metallische Kupfer gebraucht. Zu letzteren Zwecken genügt gutes, **reines Kupfer des Handels.** Besonders rein ist das zu dünnem Blech ausgewalzte Kupfer des Handels, weil das Vorkommen fremder Metalle die Dehnbarkeit des Metalls beeinträchtigt, es also zur Darstellung von dünnem Blech unbrauchbar macht. Dünnes Blech lässt sich, ohne rissig zu sein, nur aus den reinsten Kupfersorten darstellen.

Handelssorten.

Das hüttenmännisch dargestellte Kupfer enthält auch in seinen reinsten Sorten noch Spuren fremder Stoffe, besonders Eisen und Kupferoxydul. Das Cuprum metallic. praec. des Handels, welches wie oben angegeben, dargestellt ist, kann, wenn es nicht rasch und vorsichtig getrocknet ist, Grünspan enthalten, da Kupfer in feuchter, gewöhnlicher Luft Grünspan bildet. Weiteres hierüber siehe oben unter Anmerkung.

Kupferdraht und Kupferblech werden jetzt auch auf **electrolytischem** Wege gewonnen und kommt dieses **Kupfer** in sehr reiner Form in den Handel.

Cuprum oxydatum pur. pulv.

Kupferoxyd (CuO. Molecular-Gew. = 79,5).

Dichtes, schweres, tief schwarzes, sandig anzufühlendes Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

a) 100 g entwickeln bei Erhitzen und Ueberleiten von feuchter, kohlensäurefreier Luft keine Dämpfe, welche Lackmuspapier röthen oder Kalkwasser trüben.

b) 2 g werden mit Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; die Lösung ist fast klar. Sie wird mit Schwefelwasser-

stoff ausgefällt; das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag verdampft man zur Trockene und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (wenig Eisen) verbleibt.

c) Die salzsaure Lösung (1 : 50) wird weder durch Chlorbarium, noch durch Schwefelsäure getrübt.

d) 20 g zieht man mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure aus, fällt im sauren Auszuge das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat von Schwefelkupfer zur Trockene ein und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (Eisen) verbleiben darf. Derselbe ist auf alkalische und auf alkalische erdige Salze, besonders auf Kalk, zu prüfen. Zur Prüfung auf Kalk löst man in verdünnter Säure, übersättigt mit Ammon, filtrirt und versetzt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon. Ein etwaiger Niederschlag wird abfiltrirt, geglüht und als Ca O gewogen.

Anmerkung. Fresenius (Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 138 und Bd. 2, S. 15) macht darauf aufmerksam, dass das Kupferoxyd bisweilen kalkhaltig sein kann, besonders wenn es aus kalkhaltigem Kupferhammerschlag hergestellt ist; er lässt solches Kupferoxyd zur Entfernung des Kalkes mit verdünnter Salpetersäure ausziehen. Man kann daher zur Auffindung des Kalkes ebenfalls mit verdünnter Säure ausziehen, wie dies unter „d" angegeben ist.

Nencki (siehe den Abschnitt über „Plumb. chromic.") hat Muster von Kupferoxyd verschiedener Fabriken auf Kalk untersucht, aber nur wenige dieser Muster frei davon gefunden; ein Muster enthielt sogar 1,02 Proc. Ca O. Nencki (l. c.) bemerkt, dass nach der, in der ersten Auflage dieser Schrift für Untersuchung von Kupferoxyd gegebenen Vorschrift, eine Verunreinigung mit Kalk zwar erkannt, aber auch sehr leicht übersehen werden könne. Er betont dabei, dass er auf die Verunreinigung des käuflichen Kupferoxyds mit Kalk erst durch seinen Freund Herrn Kostanecki aufmerksam gemacht worden sei. Es war Herrn Nencki die genannte Verunreinigung früher so wenig bekannt wie dem Verfasser, welcher ebenfalls erst durch die Beobachtung des Herrn Kostanecki darauf aufmerksam gemacht wurde und nun eine besondere Prüfung auf Kalk seiner Vorschrift beigefügt hat.

Quantitative Bestimmung.

Zur Feststellung der Reinheit genügen gewöhnlich die oben angegebenen Prüfungen. Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers löst man das Oxyd in überschüssiger Salzsäure, filtrirt die Lösung und fällt das Kupfer in der Wärme mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Letzteres wird im Wasserstoffstrome zu Sulfür reducirt und gewogen. Es muss auf einen etwaigen Gehalt an Blei untersucht werden.

Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Fällung des Kupfers als Sulfid zu beobachten sind, und über die genaue Trennung des Kupfers von anderen Metallen siehe: Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. 1, S. 508 ff.

Anwendung.

Das Präparat dient zur Elementaranalyse organischer Körper.

Handelssorten.

Neben dem Cuprum oxydat. pur. pulv. kommt für die Elementaranalyse auch das **Cuprum oxydat. pur. granulat.** in den Handel. Das letztere wird ebenso geprüft wie das „pulv.“. Bei der Lösung in Salzsäure hinterlässt das granulirte Kupferoxyd immer deutlichen Rückstand, welcher nach der Herstellungsweise des Präparates (starkes Glühen im hessischen Tiegel) unvermeidlich ist.

Im Handel befinden sich ferner das **Cuprum oxydat. pur. Drahtform** (ebenfalls bei der Elementaranalyse gebraucht), das **Cuprum oxydat. für technische Zwecke,** und das Cupr. oxydat. hydric.

Das **Cuprum oxydat. hydric.** (Kupferoxydhydrat) dient zur quantitativen Bestimmung der Albuminate und wird für diese Zwecke besonders hergestellt durch Fällen von Kupfervitriol mit Natronlauge. Man bewahrt es feucht unter Zusatz von Glycerin auf. (Fassbender, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1881, S. 588.)

Cuprum sulfuricum puriss. cryst.

Schwefelsaures Kupfer ($CuSO_4 + 5H_2O$. Molecular-Gew. = 249,5).

Schöne, blaue Krystalle, welche mit 3 Th. Wasser eine klare Lösung geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

3 g werden in ca. 80 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft und geglüht, wobei nur Spuren von Rückstand verbleiben dürfen.

Quantitative Bestimmung.

Man löst den Kupfervitriol in Wasser, fügt Salzsäure hinzu und fällt aus der erwärmten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Letzteres wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in Sulfür übergeführt und gewogen. Siehe auch Cupr. oxydat. pur.

Anwendung.

Das Cupr. sulfuric. puriss. dient zur Herstellung der **Fehling'schen** Lösung für Zuckerbestimmungen. Dieselbe wird nach Soxhlet wie folgt bereitet: Reiner Kupfervitriol des Handels wird einmal aus verdünnter Salpetersäure, 3 mal aus Wasser umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier trocken gepresst, dann 12 Stunden an der Luft liegen gelassen und hiervon 34,630 g zu 500 cc gelöst. Die Seignettelösung bereitet man — thunlichst häufig frisch — in der Weise, dass man 173 g weinsaures Natriumkalium in 400 cc Wasser löst und dazu 100 cc Natronlauge hinzufügt, welche 516 g Natriumhydroxyd pro 1 l enthält. Durch Vermischen gleicher Volumen Kupfer- und Seignettesalzlösung, welche getrennt aufbewahrt und erst beim Gebrauch gemischt werden, erhält man die Fehling'sche Lösung.

Die für Zuckerbestimmung gebrauchten Löwe'schen und Worm-Müller'schen Kupferlösungen werden ebenfalls mit Kupfervitriol hergestellt.

Kupfervitriol mit Eisenvitriol fällen aus den wässrigen, neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür. Auch Kupfervitriol allein mit schwefliger Säure fällt das Jod und findet für diese Zwecke in der Analyse Anwendung. Eine Lösung von Kupfervitriol in überschüssigem Ammoniak dient als Reagens auf Schwefelkohlenstoff. Zum Nachweis freier Säuren neben gebundenen Säuren in den Salzlösungen der schweren Metalle dient das **Kieffer'sche Reagens,** welches durch schwaches Uebersättigen einer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak erhalten wird.

Der **entwässerte Kupfervitriol** wird in der Analyse zum Nachweis des Wassers gebraucht u. A. bei der Untersuchung des Aethers. Man stellt den entwässerten Kupfervitriol her durch Trocknen des reinen Kupfervitriols im Luftbade bei 200° C., bis die ganze Masse eine weisse Farbe angenommen hat. Der entwässerte Kupfervitriol wird auch zu der Borsäurebestimmung nach Morse und Burton verwendet, ferner zur Bestimmung des Fettes in der Milch nach Morse und Piggot (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 93).

Handelssorten.

Der Kupfervitriol kommt jetzt bis auf einen geringen Gehalt an Eisensalz sehr rein im Handel vor. Starker Eisengehalt ist schon an einer grünlichen Farbe des Kupfervitriols zu erkennen. Man entfernt zur Herstellung des reinen Präparates den Eisengehalt des

technischen Kupfervitriols durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Salpetersäure, um etwa vorhandenes Eisenoxydulsalz in Oxydsalz zu verwandeln. Bisweilen kommen im Kupfervitriol des Handels auch Spuren Zink-, Magnesium- und Calciumsulfat vor.

Curcuma (Papier).

Siehe Seite 100.

Diphenylamin pur.

(und Brucin).

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$. Molecular-Gew. = 169).

Weisse Krystalle, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

0,1 g Diphenylamin giebt mit 20 ccm reiner conc. Schwefelsäure eine farblose oder sehr schwach gelblich gefärbte Lösung. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 54° C.

Quantitative Bestimmung.

Die genügende Reinheit ergiebt sich aus der Schmelzpunktsbestimmung und dem Verhalten zu Schwefelsäure.

Anwendung.

Ueber die Anwendung des Diphenylamins (und auch des Brucins) zum Nachweis der Salpetersäure siehe die Anmerkung im Abschnitte Acid. sulfuric. puriss. in dieser Schrift. Bezüglich der Ausführung der Diphenylaminreaction, welche grosse Sorgfalt erfordert, vergl. auch: Pharm. Ztg. 1889, S. 246, die Prüfung der Milch auf Salpetersäure nach der Methode von Soxhlet.

Neben dem Diphenylamin dient auch das **Brucin** zum Nachweis der Salpetersäure. Das reine Brucin bildet kleine, weisse Krystalle, welche sich leicht in kaltem Alkohol lösen und bei 178° (nach dem Entwässern bei 105°) schmelzen.

Handelssorten.

Das Diphenylamin des Handels ist häufig unrein und mit stark gelber Farbe in Schwefelsäure löslich. Das Brucin kommt strychnin-

haltig vor. Prüfung auf Strychnin ist besonders für das für Arzneizwecke dienliche Brucin wichtig. Siehe darüber Hager, Handbuch der Pharm. Praxis.

Dobbin's Reagens.

Siehe unter Natr. carbonic.

Fehling'sche Lösung.

Siehe unter Cupr. sulfuric. S. 111.

Ferrum metall.

Siehe unter Zincum metallic.

Ferro-Ammon. sulfuric. puriss. cryst.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium
$((SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6H_2O$. Molecular-Gew. = 392).

Hellgrünes, krystallinisches Pulver, welches genau $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen in Form von Oxydul enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Oxyd: Die Lösung des Salzes in ausgekochtem (von Sauerstoff befreitem) Wasser darf durch Rhodankalium nicht roth gefärbt werden.

Anmerkung. Am sichersten ermittelt man die Qualität des Präparates durch die quantitative Untersuchung.

Quantitative Bestimmung.

Man stellt zunächst den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung (3,2 g übermangansaures Kali im Liter Wasser) in üblicher Weise mit rostfreiem Blumendraht fest. Der Blumendraht*) muss unter Luftabschluss mit einer mit Kautschuckventil geschlossenen Kochflasche in Schwefelsäure gelöst werden.

*) Es ist zu bemerken, dass der Blumendraht gewöhnlich ca. 0,45 Proc. Verunreinigungen (Kohlenstoff, Mangan, Kupfer) enthält und 1 g Blumendraht also 0,9955 g reinem Eisen entspricht. Classen (Handbuch der Qualitativen Analyse 1885, S. 350) nimmt zur Titerstellung statt Blumendraht reines Eisen, welches er durch den galvanischen Strom ausscheidet, In der Regel wird aber zu den Titerstellungen Blumendraht benutzt, insofern man nicht überhaupt vorzieht, statt Eisen Oxalsäure zur Titerstellung der Chamäleonlösung zu nehmen (siehe Acid. oxalic.).

Alsdann löst man 0,7 g des Eisendoppelsalzes in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und giebt von der Chamäleonlösung so lange hinzu, bis Rothfärbung eintritt. Da man vorher festgestellt hat, wie viel metallisches Eisen 1 ccm der Chamäleonlösung entspricht, so lässt sich aus der Anzahl der zur Titration des Doppelsalzes verbrauchten ccm Chamäleonlösung leicht berechnen, ob das Eisendoppelsalz die richtige Zusammensetzung hat. 0,7 Eisendoppelsalz müssen 0,1 metallischem Eisen entsprechen.

Man kann auch 1 Theil reines Eisen in Säure lösen und ebenso 7 Theile des Salzes und nun einzeln mit demselben Chamäleon titriren, wobei in beiden Fällen gleichviel Chamäleon entfärbt werden muss, wenn das Doppelsalz die richtige Zusammensetzung hat.

Anwendung.

Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium, auch Eisendoppelsalz genannt, wird besonders von Mohr zur Titerstellung der Chamäleonlösung empfohlen. Nicht nur das Salz, sondern auch die daraus hergestellte Normallösung ist nach Pawolleck sehr haltbar (Ber. d. d. chem. Ges. *16*, 3008). Classen (l. c.) betont, dass das Salz leicht hygroskopisches Wasser in den Krystallen einschliesse, und hält es daher zur Titerstellung für weniger empfehlenswerth. Mohr lässt indessen das Präparat nicht in grossen Krystallen, sondern als Pulver krystallisiren, so dass seine Zusammensetzung weniger durch hygroskopisches Wasser beeinflusst wird. Nach Mohr soll das aus reinen Materialien hergestellte und gestört krystallisirte Salz in der Centrifugalmaschine vollständig von der Lauge befreit und dann auf Filtrirpapier an einem mildwarmen Orte getrocknet werden, bis das krystallinische Pulver sich fast wie feinkörniges Jagdpulver verhält.

Handelssorten.

Es findet sich im Handel das Salz pro analysi und das Ferro-Ammon. sulfuric. in grossen Krystallen.

Ferrum chloratum.

Eisenchlorür ($FeCl_2 + 4\,H_2O$. Molecular-Gew. = 199).

Blassgrünliches, hygroskopisches Pulver, welches mit gleichviel Wasser unter Zusatz eines Tropfen Salzsäure eine grün gefärbte Lösung giebt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Oxychlorid: Die oben vorgeschriebene Lösung in Wasser und Salzsäure soll blassgrün oder grün sein und darf keine gelbgrüne Farbe zeigen. Mit dem mehrfachen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, erleide die Lösung nur eine geringe weissliche Trübung in Folge einer Ausscheidung von Schwefel.

Anmerkung. Geringe Mengen von Eisenoxychlorid enthält jedes Eisenchlorür auch bei vorsichtiger Bereitung. Ein grösserer Gehalt würde sich durch die gelbgrüne Farbe der Lösung und durch eine starke Ausscheidung von Schwefel zu erkennen geben.

Kupfer, Arsen, Schwefelsäure etc.: Die Prüfungen werden, nachdem das Präparat oxydirt ist, in der unter Ferrum sesqui-chlorat. vorgeschriebenen Weise ausgeführt.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird durch Titration mit Normalchamäleonlösung ausgeführt.

Anwendung.

Das Eisenchlorür dient zu den Salpetersäurebestimmungen nach Schlösing.

Handelssorten.

Dieselben sind oft stark oxychloridhaltig und zeigen häufig Verunreinigungen mit Schwefelsäure und Arsen.

Ferro-Kalium cyanatum. puriss.

Ferrocyankalium ($Fe(CN)_2 + 4\,KCN + 3\,H_2O$.
Molecular-Gew. = 422).

Schöne, citronengelbe Krystalle, welche sich leicht und klar in Wasser lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Die Lösung (1 : 30) erweist sich bei der Prüfung mit Chlorbarium als schwefelsäurefrei.

Chlorid: Einen Gehalt von Kaliumchlorid findet man, wenn man gleiche Theile Blutlaugensalz und reinen Salpeter im Porzellantiegel verpufft, die Schmelze mit Wasser auszieht, mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung versetzt.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Blutlaugensalzes gründet sich auf das Verhalten einer verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Blutlaugensalz gegen eine Lösung von übermangansaurem Kalium. Man stellt nach de Haen und Fresenius (Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie) zunächst den Titer der Lösung des übermangansauren Kalis durch eine Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz fest, welche im Liter 10 g Salz enthält. Von dieser Lösung giebt man 10 ccm in eine weisse Porzellanschale, verdünnt mit 250 ccm Wasser, fügt Salzsäure und dann so lange von der Lösung des übermangansauren Kaliums hinzu, bis die Flüssigkeit die eigenthümliche rothe Farbe des Chamäleons zeigt. Gesetzt, man hätte 50 ccm Lösung nöthig, so entsprechen diese 0,1 g Blutlaugensalz oder 1 ccm Chamäleonlösung 0,002 g. Um nun den Gehalt eines Kalium-Ferro-cyanat des Handels zu bestimmen, löst man ebenfalls 10 g in Wasser zu 1000 ccm auf und titrirt wie oben mit Chamäleon. Statt mit reinem Blutlaugensalz kann der Titer der Chamäleonlösung nach Mohr auch mit Eisen gestellt werden und ergiebt dann Fe × 7,546 den Gehalt an Blutlaugensalz.

Anwendung.

Das Ferrocyankalium dient hauptsächlich als Reagens auf Kupfer-, Eisen- und sonstige Metalle. Das Salz dient auch zur Bestimmung des Strychnins (Pharm. Ztg. 1888, S. 64).

Handelssorten.

Die grossen Krystalle des Blutlaugensalzes enthalten bisweilen viel Schwefelsäure. Otto fand in einem dem Aeusseren nach ausgezeichneten Präparate bis 14 Proc. Im Allgemeinen kommt jetzt auch das Präparat für technische Zwecke ziemlich rein vor und enthält nur wenig Kaliumsulfat.

Ferri-Kalium cyanatum puriss.

Ferricyankalium ($Fe(CN)_3 + 3\,KCN$. Molecular-Gew. = 329).

Schöne, rothe Krystalle, welche sich klar in Wasser lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure und Ferrosalz: Die Lösung (1 : 30) färbt Eisenchloridlösung nicht blau, und das Präparat ist ebenso wie das Kalium-ferro-cyanatum schwefelsäurefrei.

Quantitative Bestimmung.

Man reducirt nach W. Gintl (Mohr, Titrirmethode 6. Aufl., S. 237) das rothe Blutlaugensalz mit Natriumamalgam und bestimmt alsdann das Ferrocyankalium nach der in vorstehendem Kapitel beschriebenen Methode. Fe × 11,769 = Kaliumeisencyanid.

Anwendung.

Vorzugsweise dient das rothe Blutlaugensalz als Reagens auf Eisenoxydul. Plugge (Arch. d. Pharm. 1887, S. 343) gebraucht das Salz zur Trennung der Alkaloide.

Handelssorten.

Die Präparate des Handels sind häufig nicht klar in Wasser löslich und enthalten, wie das Ferrocyankalium, Sulfat. Da das rothe Salz aus dem gelben durch Einleiten von Chlor gewonnen wird, so ist auch bei dem technischen Präparate (wie bei Ferrocyankalium angegeben) auf einen Chloridgehalt zu prüfen. Die wässrige Lösung des Ferricyankaliums zersetzt sich im Lichte.

Ferrum sesquichloratum.

Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$. Molecular-Gew. = 541).

Gelbe, krystallinische Masse, welche nur einen sehr schwachen Geruch nach Salzsäure besitzt und sich in Wasser, Alkohol und in Aetheralkohol löst.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Zu den Prüfungen, bei welchen für dieses Präparat die Vorschriften der Pharm. germ. III. entnommen sind, wird eine Lösung von 1 Th. Eisenchlorid in 1 Th. Wasser benutzt.

Salzsäure und Chlor: Bei Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes oder eines mit Jodzinkstärkelösung getränkten Papierstreifens dürfen weder Nebel entstehen, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden.

Arsen: Wird 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Anmerkung. Der Arsengehalt kann auch nach dem Marsh'schen Verfahren ermittelt werden, doch dürfte ein nach dieser scharfen Methode absolut arsenfreies Eisenchlorid kaum im Handel vor-

kommen. Buchner (Chemiker-Ztg. 1887, S. 417) machte darauf aufmerksam, dass die Eisenchloridflüssigkeit des Handels häufig stark arsenhaltig ist. Die Prüfung im Marsh'schen Apparat muss mit Sorgfalt ausgeführt werden.

Buchner sagt über diesen Gegenstand (l. c.): „Wenn es sich um den Nachweis ganz minimaler Spuren von Arsenik handelt, wie es z. B. bei der Prüfung der reinen Salzsäure zum Zwecke gerichtlicher Untersuchungen mittelst des Marsh'schen Verfahrens erforderlich ist, so ist es mir schon vorgekommen, dass zwei Chemiker bei Anwendung der gleichen Materialien ein verschiedenes Resultat erzielten, so dass der eine die Salzsäure z. B. für absolut arsenfrei, der andere dieselbe jedoch für nicht unbedeutend arsenhaltig erklärte. Die Ursache dieser verschiedenen Resultate war der Grad der Erhitzung der Reductionsröhre. Während der eine Chemiker, da im Locale kein Gas zur Verfügung stand, zum Erhitzen der Reductionsröhre eine Berzelius'sche Spirituslampe benutzte, gebrauchte der andere einen Bunsen'schen Gasbrenner. Im ersteren Falle wurde selbst beim stundenlangen Durchleiten des Gases durch die schwach glühende Röhre kein Arsenspiegel erhalten, indessen in der mittelst Gasbrenner erhitzten Röhre schon nach kaum einigen Minuten ein deutlicher, wenn auch schwacher Arsenspiegel bemerkbar wurde. Ich führe diese Beobachtung deshalb an, um aufmerksam zu machen, dass man bei der Untersuchung auf Arsen mittelst des Marsh'schen Verfahrens auch auf die Art und den Grad der Erhitzung der Reductionsröhre ein besonderes Augenmerk zu richten habe.“ Zu bemerken ist hier, dass auch häufig das **Glas arsenhaltig** ist. Bei 7 analysirten Laboratoriumsgeräthen aus deutschem Glas und aus solchem von Philadelphia schwankte der Procentgehalt an arseniger Säure (As_2O_3) nach Marshall und Potts zwischen 0,095 und 0,306 Proc. (Amer. Chem. Journ. 1888, *10*, S. 425 aus Repert. d. Chemiker-Ztg. 1889, S. 8, über das Vorkommen von Arsen in Glas und in den caustischen Alkalien, sowie über die Wirkung von starken Säuren, kaustischen Alkalien und anderen Reagentien auf arsenhaltiges Glas.) Die Reductionsröhre für den Arsennachweis nach Marsh soll nach Otto (Ausmittelung der Gifte) aus strengflüssigem, bleifreiem Glase hergestellt sein. Rothe, häufig Schwefelantimon enthaltende Kautschuckröhren sind nach demselben Forscher bei dem Marsh'schen Apparat zu verwerfen. Auch arsenhaltige vulkanisirte Kautschuckröhren*) sollen vorgekommen sein.

Ein Beschlag in der Marsh'schen Röhre, welcher sich bei Zutritt der Luft fast momentan zu weissem Anfluge oxydirt (sogenannter Zinkspiegel), kann ebenfalls zu Täuschungen bei Untersuchung von Eisenchlorid oder Salzsäure im Marsh'schen Apparat führen und darf nicht mit dem Arsenspiegel, welcher durch sein bekanntes Verhalten leicht zu erkennen ist, verwechselt werden. (Zeitschr. f. analyt.

*) Ueber die Analyse des vulkanisirten **Kautschucks** siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885, S. 167 eine Abhandlung von Unger.

Chemie 1885, S. 482 ff.) Man sieht aus dem Gesagten, dass bei den Arsenbestimmungen im Marsh'schen Apparat leicht Täuschungen vorkommen können, wenn nicht alle Vorsichtsmassregeln auf's strengste beobachtet werden; für die Prüfung des Eisenchlorids wird man daher die einfache oben angeführte Arsenprüfung der Pharm. Germ. III. der Probe mit dem Marsh'schen Apparat vorziehen.

Eisenchlorür: In dem mit 10 Theilen Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Präparate darf Kaliumferricyanidlösung eine blaue Färbung nicht hervorrufen.

Kupfer, Salpetersäure und sonstige Verunreinigungen: 5 ccm der conc. Eisenchloridlösung, mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gemischt, müssen ein farbloses Filtrat geben, welches beim Verdampfen und gelinden Glühen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

2 ccm dieses Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen eine braune Zone nicht geben. Ein anderer Theil des Filtrats darf nach Uebersättigung mit Essigsäure weder durch Bariumnitratlösung, noch durch Kaliumferrocyanidlösung verändert werden.

Quantitative Bestimmung.

Das Eisen wird mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd gewogen. Die Bestimmung des Eisenchlorids kann auch durch Titration mit Jodkalium und Normalnatriumthiosulfatlösung ausgeführt werden. Die Methode ist in den Werken über Titrirmethoden (u. A. Mohr, 6. Aufl., S. 331) beschrieben.

Anwendung.

Das Eisenchlorid dient zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure, der Salicylsäure, des Tannins und der Ferrocyanwasserstoffsäure, ferner zur Trennung organischer Säuren und zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden.

Handelssorten.

Stark arsenhaltige und stark schwefelsäurehaltige Präparate finden sich nicht selten im Handel. Man unterscheidet ferner im Handel ein salpetersäurefreies und ein salpetersäurehaltiges Eisenchlorid.

Ferrum sulfuratum.

(Barium sulfuratum, Calcium sulfuratum und Aqua hydrosulfurata.)

Ferrum sulfurat.

Schwefeleisen (FeS. Molecular-Gew. = 88).

Schwere, metallglänzende Massen von dunkelgrauer bis grauschwarzer Farbe, welche mit Säure reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: Das Schwefeleisen wird durch reine, verdünnte, arsenfreie Schwefelsäure zersetzt. Das sich dabei entwickelnde Gas leitet man nach dem Waschen in erwärmte, reine, arsenfreie Salpetersäure und untersucht die resultirende Salpetersäure mittelst des Marsh'schen Apparates auf Arsen.

Anmerkung. Otto (Ausmittelung der Gifte) untersuchte nach vorstehender Methode verschiedene Muster von Schwefeleisen, bekam indessen immer mehr oder weniger starke Arsenspiegel. Nach Otto und anderen Forschern benutzt man daher zweckmässiger Schwefelbarium oder Schwefelcalcium zur Entwickelung eines absolut arsenfreien Schwefelwasserstoffs. Von verschiedenen Seiten sind übrigens auch Reinigungsmethoden für den aus Schwefeleisen hergestellten Schwefelwasserstoff vorgeschlagen worden.

Nach v. d. Pfordten (Archiv der Pharm. 1885, S. 148) soll auch aus gewöhnlichem Schwefeleisen absolut arsenfreier Schwefelwasserstoff erhalten werden, wenn man das rohe Gas über erhitzte Schwefelleber leitet. Vergl. auch Berliner Berichte XX, 1999 und XXI, 2546.

Quantitative Bestimmung.

Es ist wichtig, durch die quantitative Bestimmung den Werth des Schwefeleisens festzustellen. Das Schwefeleisen des Handels enthält gewöhnlich zu wenig Schwefel. Mohr (Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 722) untersuchte mehrere Proben Schwefeleisen; dieselben enthielten weniger als 1 Aequivalent Schwefel. Eine Probe enthielt 25,93 %, eine andere 27,16 % statt 36,39 % Schwefel. Bei geringen Sorten von Schwefeleisen beträgt der Gehalt an Schwefel häufig weniger als 25 %. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Aequivalent Schwefel enthält, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefel-

eisen, so bleibt dasselbe in Säuren ungelöst zurück. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes, welcher in Form von Einfach-Schwefeleisen vorhanden ist, löst man nach Mohr (l. c.) 0,5 g des fein gepulverten Schwefeleisens in überschüssiger starker Salzsäure und leitet das sich entwickelnde Gas in ein Gemenge von titrirter Jodlösung mit etwas Stärkelösung. Man bestimmt nach geschehener Zersetzung den Ueberschuss der Jodlösung durch Normal-unterschwefligsaures Natrium und berechnet nach der verbrauchten Menge Jod den Schwefelgehalt. Das Eisen befindet sich als Chlorür in dem Entwickelungsgefässe und kann als solches kalt mit Chamäleon titrirt werden.

Anwendung.

Das Schwefeleisen dient zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffes.

Handelssorten.

Siehe die Anmerkung oben, ferner „Quantitative Bestimmung".

Calcium sulfurat.

Schwefelcalcium (Ca S. Molecular-Gew. = 72).

Dasselbe dient in Form von kleinen Kugeln, Cylindern oder Stücken zur Entwickelung von reinem, arsenfreiem Schwefelwasserstoff. Die Herstellung geschieht nach Otto durch Glühen eines Gemenges von 7 Th. entwässertem Gyps, 3 Th. Kohlenpulver und 1 Th. Roggenmehl. Das Präparat muss in Berührung mit verdünnter Salzsäure einen gleichmässigen Strom von reinem Schwefelwasserstoff entwickeln.

Barium sulfuratum.

Schwefelbarium (BaS. Molecular-Gew. = 169).

Harte, gesinterte Stücke, welche durch Glühen eines Gemenges von Schwerspath, Steinkohlenpulver und Kochsalz hergestellt werden und ein sehr geeignetes Material zur Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoff darstellen. (Ztschr. f. analyt. Chem. 1888, S. 26.) Das Präparat muss in Berührung mit verdünnter Salzsäure einen gleichmässigen Strom von reinem Schwefelwasserstoff entwickeln.

Aqua hydrosulfurata.

Schwefelwasserstoffwasser (H_2S. Molecular-Gew. = 34).

Dasselbe soll einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigen. Man bewahrt das Schwefelwasserstoffwasser nach Schneider (Arch. d. Pharm. 1888, S. 322) in einem schwarzen Glase auf, dessen Stöpsel mit Vaselin gut gedichtet ist.

Ferrum sulfuricum puriss. cryst.

Schwefelsaures Eisenoxydul ($FeSO_4 + 7\,H_2O$. Molecular-Gew. = 278).

Schöne, blaugrüne Krystalle, welche vollständig klar in Wasser löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kupfer und Zink: 2 g werden in Wasser gelöst, durch Kochen mit etwas Salpetersäure und Salzsäure oxydirt, mit Ammon im Ueberschuss gefällt und filtrirt; ein Theil des Filtrats zeigt auf Zusatz von Schwefelammonium keine Zinkreaction, der andere Theil nach dem Uebersättigen mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankalium keine Kupferreaction.

Sonstige Verunreinigungen: 5 g werden in Wasser gelöst, oxydirt, mit Ammon gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht, wobei nur Spuren von Rückstand verbleiben.

Freie Säure und Löslichkeit: Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 : 20) sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

Quantitative Bestimmung.

Zur Bestimmung des Gehaltes an $FeSO_4 + 7\,H_2O$ löst man 1 g in ausgekochtem Wasser, giebt verdünnte Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Normalchamäleonlösung, deren Wirkungswerth gegen Eisen man vorher festgestellt hat, bis eine bleibende blassrosa Färbung eintritt. Aus den verbrauchten ccm Chamäleonlösung wird der Gehalt von $FeSO_4 + 7\,H_2O$ berechnet.

Anwendung.

Der reine Eisenvitriol wird beim Nachweis der Salpetersäure, des Cyans, bei der Ermittelung des Goldes etc. und besonders bei der Herstellung des Ferro-Ammoniumsulfates gebraucht.

Handelssorten.

Der reine Eisenvitriol des Handels ist häufig stark oxydhaltig, welche Verunreinigung sich schon aus dem Aussehen des Präparates ergiebt. Die Krystalle des Eisenvitriols sollen nicht grasgrün aussehen, sondern wasserblau. Auch sollen die Krystalle nicht mit einer gelben Oxydschicht überzogen sein. Neben dem reinen Eisenvitriol findet sich im Handel der rohe Eisenvitriol, welcher gewöhnlich mit geringen Mengen Mangan, Zink, Kupfer und bisweilen auch Arsen verunreinigt ist. Ein guter roher Eisenvitriol muss ziemlich durchsichtig und von bläulichgrüner oder grünlicher Farbe sein.

Fuchsin.

Siehe unter Anilinfarbsroffe. Ueber die Anwendung des Fuchsin und anderer Anilinfarbstoffe bei **Sputum-Untersuchungen** auf Tuberkelbacillen siehe F. Hueppe, Chem. Ztg. 1890, No. 101.

Galleïn.

Siehe Seite 103.

Haematoxilin.

Siehe Seite 100.

Hydrargyrum bichloratum.

Quecksilberchlorid ($HgCl_2$. Molecular-Gew. = 271).

Weisse Krystalle, welche in Wasser, Weingeist und reinem Aether löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Verunreinigungen im Allgemeinen: Nachdem das Quecksilber aus der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt worden ist, darf das farblose Filtrat nach dem Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Arsen: Wird das bei vorstehender Prüfung erhaltene Schwefelquecksilber mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so zeige das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder eine gelbe Farbe, noch einen gelben Niederschlag.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Quecksilberchlorids wird nach Mohr (Titrirmethode, 6. Aufl., S. 250) maassanalytisch ausgeführt. Die Methode beruht darauf, dass das Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung von Eisenoxydulsalzen zu Chlorür reducirt wird, und dass ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergeführt wird. Der Rest des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon zurücktitrirt, der Titer des Chamäleons wird mit reinem Eisendoppelsalz gestellt. Berechnung: $Fe \times 4{,}8414 = HgCl_2$. Man kann das Quecksilber auch mit Schwefelwasserstoff ausfällen und als Sulfid wägen. Hält das Präparat die oben angeführten Prüfungen auf Reinheit aus, so wird eine quantitative Untersuchung in den meisten Fällen überflüssig sein.

Anwendung.

Das Quecksilberchlorid dient zur Erkennung der Jodwasserstoffsäure, des Zinns und der Ameisensäure. Es dient ferner zum Nachweis der Alkaloide und zur Herstellung von Bohlig's Reagens und auch von **Nessler's Reagens**, welches am bequemsten wie folgt hergestellt wird: 13 g Quecksilberchlorid löst man in 800 ccm kochendem Wasser, fügt nach und nach 35 g Jodkalium zu, wobei zuerst ein zinnoberrother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, der sich aber bei genügendem Zusatz von Jodkalium löst. Zu der klaren Flüssigkeit tropft man eine Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, löst dann 160 g Kalihydrat darin, verdünnt zum Volum von 1 Liter und giesst die gelblich gefärbte klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab.

Handelssorten.

In der Zeitschrift für analytische Chemie 1883, S. 391 macht Lenz darauf aufmerksam, dass das Sublimat des Handels beim Lösen oft beträchtlichen Rückstand zeigt.

Hydrargyrum metallicum depurat.

Quecksilber (Hg. Atom-Gew. = 200).

Flüssiges, beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtiges Metall, welches stets eine glänzende Oberfläche zeigt.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung.

Quecksilber, welches beim Schütteln mit Luft eine *glänzende Oberfläche* behält und welches vollständige Flüchtigkeit zeigt, wird in den meisten Fällen für analytische Zwecke genügen. Bezüglich

der ausführlichen chemischen Analyse des Quecksilbers siehe Fresenius, Quant. chem. Analyse, 6. Aufl. 2. Bd. S. 488.

Anmerkung. Nach Graham-Otto ist das Quecksilber des Handels bisweilen ziemlich rein, niemals aber vollkommen rein, sondern es enthält stets grössere oder geringere Mengen von anderen Metallen aufgelöst, so namentlich Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, ausserdem gewöhnlich Staub und Unreinigkeiten beigemengt. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut bedeckt ist und je weniger rund die Tropfen sind, je träger dieselben fliessen, desto unreiner ist es. Reines Quecksilber erhält sich, wenn es einige Mal mit Luft umgeschüttelt wird, vollkommen blank; unreines überzieht sich dabei mit einer Haut, die sich an die Glaswand anhängt. Noch $^1/_{4000}$ Blei ist, nach Ulex, auf diese Weise zu erkennen.

Anwendung.

Das Quecksilber dient in der Gasanalyse zum Füllen des Eudiometers, sowie der sonstigen Röhren, welche zum Auffangen der Gase bestimmt sind. Es wird ferner bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl angewendet. Für manche Zwecke braucht man auch das **Hydrarg. puriss. bidest.**, welches durch Behandlung von Quecksilber mit Salpetersäure und Destillation hergestellt wird.

Handelssorten.

Siehe oben Anmerkung.

Hydrargyrum nitric. oxydulat. pur.

Quecksilberoxydulnitrat ($(NO_3)_2Hg_2 + 2\,H_2O$. Molecular-Gew. = 560).

Weisse Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Flüchtig: 2 g hinterlassen beim Glühen im Porzellantiegel keinen wägbaren Rückstand.

Oxydsalz: 1 g wird in wenig sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 20 ccm verdünnt, mit verdünnter, kalter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und filtrirt; das Filtrat giebt mit frischem Schwefelwasserstoffwasser nur Spuren eines Niederschlags.

Quantitative Bestimmung.

Zur Bestimmung der Quecksilberoxydulverbindungen finden sich in den Handbüchern der quantitativen Analyse eine Anzahl

von Methoden. Man kann beim salpetersauren Quecksilberoxydul die Bestimmung auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen.

Anwendung.

Das Präparat dient zur Erkennung leicht oxydirbarer Körper, so der Ameisensäure.

Handelssorten.

Dieselben enthalten häufig erheblichere Mengen Oxydsalz. Die Prüfung auf diese Verunreinigung muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sich sonst während derselben leicht Oxydsalz bilden kann.

Hydrarg. nitric. oxydat. solut.

Siehe Seite 127.

Hydrargyrum oxydatum.

Quecksilberoxyd (HgO. Molecular-Gew. = 216).
Hydrarg. oxyd.

Gelbes (Hydrarg. oxyd. via hum. par.) oder rothes (Hydrarg. oxyd. praep.) Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 2 g hinterlassen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand.

Chlor und Schwefelsäure: Die mit Hülfe von Salpetersäure dargestellte wässrige Lösung (1 : 100) sei klar, werde durch Silbernitrat nicht getrübt und durch Chlorbarium auch nach längerem Stehen nicht verändert.

Salpetersäure: 1 g Quecksilberoxyd mit 2 ccm Wasser geschüttelt, dann mit 2 ccm Schwefelsäure versetzt und hierauf mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, zeige auch nach längerem Stehen keine gefärbte Zone.

Anwendung.

Das reine Quecksilberoxyd (Hydrarg. oxyd. v. hum. p.) dient zur Zerlegung des Chlormagnesiums, ferner zur Fällung des Mangans nach C. Meineke. Zu letzterem Zweck muss das Präparat eisenfrei sein, welcher Forderung das Hydrarg. oxyd. via hum. p. am sichersten entspricht.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure stellt man die zur quantitativen *Harnstoffbestimmung* erforderliche **salpetersaure Quecksilberoxydlösung** her. Es werden zu diesem Zwecke 77,2 g reines, im Wasserbade getrocknetes, rothes Quecksilberoxyd bei gelinder Wärme in Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke eingedampft und dann zu 1 Liter verdünnt. Etwa hierbei ausgeschiedenes basisches Salz wird mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht. 10 ccm dieser Quecksilbernitratlösung entsprechen 0,1 g Harnstoff.

Das **Millon'sche Reagens** (Mercurnitrosonitrat) auf Albuminstoffe etc. kann wie folgt bereitet werden: 10 g Quecksilber werden in einem Glaskölbchen mit 25 g Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. und 25 g Wasser übergossen, an einen nur lauwarmen Ort gestellt und öfters geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist. Diese Lösung vermischt man mit einer in der Digestionswärme bewirkten Lösung von 10 g Quecksilber in 22 g Salpetersäure von 1,250 bis 1,300 spec. Gew.*)

Reines Quecksilberoxyd (frei von N und S) wird auch bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger und schwefelhaltiger Körper gebraucht.

Handelssorten.

Rothes und gelbes Quecksilberoxyd des Handels hinterlassen häufig einen erheblichen Rückstand beim Glühen. Unwägbare Spuren eines Glührückstandes sind bei Quecksilberoxyd fast stets vorhanden.

Hydrogen. peroxydat. puriss.

Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2. Molecular-Gew. = 34).

Eine klare, wasserhelle, sehr schwach saure Flüssigkeit, welche ca. 3 % Wasserstoffsuperoxyd enthält und beim Vermischen mit Chamäleonlösung unter Entfärbung der letzteren stark aufbraust.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Man verdünnt 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung mit 50 ccm Wasser, giebt zu der Flüssigkeit wenig Salzsäure, erhitzt zum Kochen und fügt einige ccm Chlorbariumlösung hinzu;

*) Ueber zweckmässige Herstellung und Anwendung von Millon's Reagens siehe auch E. Nickel, Zeitschr. für analyt. Chemie 1889, S. 245. Daselbst siehe „Hoffmann's Reagens“ und „Plugge's Reagens“.

auch nach mehrstündigem Stehen darf sich keine Schwefelsäurereaction zeigen.

Thonerde etc.: 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zeigen, nach dem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung keine Fällung.

Phosphorsäure: 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung werden, nachdem sie mit Wasser verdünnt sind, mit einigen ccm Magnesiamischung (siehe unter Ammon. chlorat.) und mit Ammoniak im Ueberschusse vermischt, wobei sich keine wesentliche Abscheidung zeigen darf.

Magnesia: 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd werden mit Ammoniak und mit einigen ccm einer Lösung von phosphorsaurem Natrium vermischt, wobei kein Niederschlag entsteht.

Weiteres über *Prüfung* siehe unter *Anwendung*.

Quantitative Bestimmung.

Von den verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds sind die wichtigsten besprochen in den Abhandlungen von Thoms und von Gutzeit (Arch. d. Pharm. 1887, S. 335 und Pharm. Ztg. 1888, S. 20), ferner von Lunge (Bestimmung mit dem Nitrometer in Chem. Ind. 1885, S. 161). Bequem auszuführen ist folgende Methode: Man titrirt mit einer Chamäleonlösung, deren Gehalt durch Oxalsäure bestimmt ist, oder man benützt an Stelle der titrirten Chamäleonlösung eine Lösuug des ca. 99procentigen Kalium hypermanganic. puriss. und verfährt zur annähernden Bestimmung wie folgt: Man verdünnt 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit 50 ccm Wasser, fügt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche 3,2 g Kalium hypermanganic. puriss. im Liter enthält, bis eine bleibende Röthung resultirt. 1 Th. Kaliumpermanganat entspricht 0,538 Th. Wasserstoffsuperoxyd.

Häufig wird das Wasserstoffsuperoxyd von den Fabriken nicht nach seinen Gewichtsprocenten an Wasserstoffsuperoxyd, sondern nach sogenannten Volumprocenten als 10proc. garantirt. Hierunter versteht man, dass die Wasserstoffsuperoxydlösung das 10fache Volum an disponiblem Sauerstoff enthalte. Eine 10volumprocentige Wasserstoffsuperoxydlösung enthält 3,0382 Gewichtsprocente H_2O_2.

Anwendung.

Die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds als ein zweckmässiges Oxydationsmittel in der analytischen Chemie ist von Alex.

Classen und O. Bauer (Ber. d. d. chem. Ges. z. Berl. *16*, S. 1061ff., siehe ferner Ztschr. f. analyt. Chem. 1887, S. 239) zuerst empfohlen worden und zwar besonders zur Oxydation und Bestimmung des Schwefels im Schwefelwasserstoff, in den Schwefelmetallen und in der schwefligen und unterschwefligen Säure. Zu genannter Bestimmung muss das Präparat frei von Schwefelsäure sein, sowie überhaupt obigen Anforderungen entsprechen. Classen und Bauer verwenden das Wasserstoffsuperoxyd auch zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff, für welche Zwecke die völlige Abwesenheit von Salzsäure in dem H_2O_2 nothwendig ist. Es wird aber dem Wasserstoffsuperoxyd des Handels seiner besseren Haltbarkeit wegen immer entweder eine sehr geringe Menge Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, was bei der Verwendung in der Analyse zu berücksichtigen ist. Für Schwefelbestimmungen ist ein Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden, das frei von Schwefelsäure ist, aber wenig Salzsäure enthalten darf, während umgekehrt für Chlorbestimmungen das Wasserstoffsuperoxyd Spuren Schwefelsäure enthalten darf, aber frei von Salzsäure sein muss. Das letztere Präparat, **„Hydrogen. peroxyd. puriss. frei von Salzsäure“**, wird mit Schwefelsäure bereitet, während das Wasserstoffsuperoxyd für Schwefelsäurebestimmung mit Salzsäure angesäuert wird. Im Uebrigen sind beide Präparate gleich rein.

Wilfarth verwendet das Wasserstoffsuperoxyd auch zur Bestimmung der Salpetersäure (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 411 ff.) und macht besonders darauf aufmerksam, dass manche Handelspräparate so viel phosphorsaure Salze etc. enthalten, dass sie beim Versetzen mit Natronlauge einen schleimigen Niederschlag absetzen und daher nicht für genannte Zwecke zu gebrauchen seien.

Hanofsky (Chem.-Ztg. 1889, S. 99) verwendet das Wasserstoffsuperoxyd zur Bestimmung der Metalle der Eisengruppe.

In der Pharm. Ztg. 1888, S. 20 wird betont, dass alles Wasserstoffsuperoxyd des Handels bislang Thonerde und Phosphorsäure enthalte. Scholvien hat in dem Präparat auch Salpetersäure gefunden. Nach Mann (Chem.-Ztg. 1889, S. 1377) ist das Chlormagnesium fast immer ein Bestandtheil des technischen Wasserstoffsuperoxyds. Häufig ist also das technische (und auch das für medicinische Zwecke im Handel befindliche Wasserstoffsuperoxyd) nicht für analytische Zwecke zu gebrauchen, und man wird zweckmässig

University of

das Hydrogen. peroxydat. puriss. pro analysi verwenden. Für die Darstellung von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und Chlorkalk oder Permanganat, welche als praktisch für Laboratoriumszwecke empfohlen wurde (Repert. d. Chemiker-Ztg. 1889, S. 253), genügt das technische Wasserstoffsuperoxyd. Das Wasserstoffsuperoxyd muss von Zeit zu Zeit auf seinen Gehalt untersucht werden, da es sich, besonders wenn es nicht sauer ist, zersetzt. Es sind durch Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd schon Explosionen vorgekommen. Bei der Aufbewahrung in Glas fördert schon die alkalische Reaction des Glases die Zersetzung des säurefreien Wasserstoffsuperoxyds; man mischt daher, wie oben bemerkt, bei der Fabrikation einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure bei.

Handelssorten.

Siehe oben unter „Anwendung“ und unter „Quantitative Bestimmung“.

Hydroxylamin muriat. pur.

Salzsaures Hydroxylamin (NOH_3HCl.
Molecular-Gew. = 69,5).

Wasserhelle Krystalle, welche in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salmiak: Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag.

Rückstand: Das Präparat ist beim Erhitzen vollständig flüchtig.

Quantitative Bestimmung.

Neben andern Methoden (Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 2. Bd., S. 128) eignet sich die Methode mit Fehling'scher Lösung zur Bestimmung des Hydroxylamins. Die Lösung des Salzes wird in siedende Fehling'sche Lösung eingetröpfelt. 2 Moleküle Kupferoxydul entsprechen 1 Mol. Hydroxylamin.

Anwendung.

Das Salz findet in der organischen Synthese Verwendung. In der anorganischen Analyse können die stark reducirenden Eigen-

schaften des Hydroxylamins zur Abscheidung des Silbers und des Goldes benutzt werden.

Handelssorten.

Salzsaures Hydroxylamin mit Salmiakgehalt ist dem Verf. schon häufig zu Händen gekommen. In neuerer Zeit gelangt das Präparat recht rein in den Handel.

Indigotin. puriss.

Indigblau ($C_{12} H_{10} N_2 O_2$. Molecular-Gew. = 262).

Glänzende, tief kupferfarbene kleine Krystalle oder tief blaues Pulver, welches durch Druck tief kupferroth wird.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 1 g verwandelt sich beim Erhitzen auf Platinblech in einen schön purpurrothen Dampf und hinterlässt nur Spuren Glührückstand.

Quantitative Bestimmung.

Indigotin ist das reine Indigblau, zur quantitativen Untersuchung des Körpers dienen daher dieselben Methoden, welche für die **Untersuchung des Indigos auf Indigblau** vorgeschlagen sind. Die Methoden finden sich in den Handbüchern der analytischen und der technischen Chemie ausführlich beschrieben. Zur vergleichenden Untersuchung wird sich am zweckmässigsten das gewichtsanalytische Verfahren eignen, wonach das Indigblau zu Indigweiss reducirt wird. Die Methode wird nach Bolley (Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen) wie folgt ausgeführt: „5 g gepulverter Indigo (oder Indigblau) werden mit ebenso viel Traubenzucker in einer 0,8 Liter haltenden Flasche mit ca. 200 ccm heissem Alkohol übergossen, 7—8 g einer syrupdicken Natronlauge von 1,5 spec. Gew. zugefügt und hierauf die Flasche mit heissem Alkohol vollständig gefüllt und verstopft. Das Ganze bleibt mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, zuletzt so lange, bis sich die Flüssigkeit vollständig abgesetzt hat. Von derselben wird ein bestimmtes Volumen abgehebert und hierauf ein langsamer Luftstrom so lange durchgesaugt, bis aus der Flüssigkeit sämmtliches Indigweiss als Indigblau ausgeschieden ist. Die Krystalle werden abfiltrirt, zuerst mit Alkohol, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.“

Beilstein (Handbuch d. organ. Chemie) bemerkt zu dieser gewichtsanalytischen Methode, dass die Resultate gewöhnlich zu niedrig ausfallen, indessen sind auch alle übrigen zur Bestimmung des Indigos vorgeschlagenen Methoden (s. Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl. S. 800) nicht genau und liefern oft viel zu hohe Resultate.

Anwendung.

Das reine Indigblau ist ein sehr geeignetes Präparat zur Herstellung der Indigolösung für Bestimmung der Salpetersäure, desgl. für die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach Schützenberger oder zur Herstellung der Indiglösung zu den Tanninbestimmungen nach Löwenthal. Man nahm zu genannten Zwecken bislang meistens **festes indigoschwefelsaures Natrium,** welches als **„Indigotine"** in den Handel kommt und ein gut ausgewaschener Indigocarmin ist, oder man verwendete den Indigocarmin des Handels.

Der Indigocarmin wird gewonnen, indem man die gereinigte Lösung des Indigos in Schwefelsäure durch Kochsalz fällt und abfiltrirt; der teigförmige Rückstand ist **Indigocarmin.** Wird gut ausgewaschener Indigocarmin getrocknet, so resultirt „Indigotine" des Handels.

Zu der Sauerstoffbestimmung nach Schützenberger und Risler haben u. A. Tiemann und Preusse Indigolösung verwendet, welche durch Lösen der käuflichen Indigocarminpaste (Indigocarmin) hergestellt wurde (vergl. König und Krauch, über Sauerstoffbestimmungen in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, S. 271).

In allen Fällen, bei welchen Indigblau in der Maassanalyse gebraucht wird, ist es indessen, wie schon oben bemerkt wurde, zweckmässig, ein möglichst reines Präparat zu nehmen, da bei unreinen Handelspräparaten der Farbenumschlag von blau oder grünlich in reines Goldgelb nicht so schön stattfindet, wie bei reinen Präparaten. Siehe darüber auch unter Tannin.

Handelssorten.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, befindet sich im Handel neben dem wirklichen Indigblau, dem Indigotin puriss., noch „Indigotine", also indigosulfosaures Natrium.

Wolff (Zeitschr. f. analyt. Chemie *23*, 29) hat eine spectralanalytische Werthbestimmung des Indigos unter Zugrundelegung des von v. Bayer künstlich dargestellten Indigotins versucht und fand, wenn Indigotin von v. Bayer = 100procentig gesetzt wurde, in

verschiedenen Sorten Indigotin, welche als kryst. und subl. aus chemischen Fabriken bezogen wurden, 79 bis 91% Indigotin. In verschiedenen Indigoproben wurden nach derselben Methode 9 bis 72% Indigotin gefunden.

Bemerkt sei hier noch, dass der Indigo des Handels oft sehr stark aschenhaltig ist. Löwenthal untersuchte Indigosorten mit 29% und mit 4,5% Aschengehalt.

Jodum resublimatum.

Jod (J. Atom-Gew. = 127).

Schwarzbraune, metallisch glänzende, vollständig trockene Tafeln, welche in Weingeist, Aether und Chloroform löslich sind und sich in der Hitze vollständig verflüchtigen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 1 g Jod hinterlässt bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellanschälchen keinen Rückstand.

Cyan und Chlor: Werden 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser geschüttelt und filtrirt, ein Theil des Filtrats mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und gelinde erwärmt, so darf sich die Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht blau färben. Der andere Theil des Filtrates liefert, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag gebe.

Brom: Siehe nachfolgend unter „Quantitative Bestimmung".

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird gewöhnlich durch Lösen eines bestimmten Quantums Jod in Jodkalium und Titriren der Lösung mit Zehntel-Normallösung von Natriumthiosulfat in bekannter Weise ausgeführt. Es entspricht 1 ccm der genannten Normallösung 0,0127 Jod.

Diese directe Bestimmung ist aber zur genauen Untersuchung des käuflichen Jods nicht genügend, da dasselbe häufig wesentliche Mengen Chlor und Brom enthält. Nach Topf (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 288 ff.) wird der Jodgehalt im käuflichen (chlorhaltigen) Jod dadurch bestimmt, dass man das Jod in Natronlauge

löst, Natriumbisulfitlösung und darauf Eisenchloridlösung hinzufügt, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und so lange destillirt, bis alles Jod übergegangen ist. Dasselbe wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und nun in üblicher Weise mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Die genaue Beschreibung der Methode siehe in der Abhandlung von Topf (l. c.).

Die Bestimmungsweise von Topf ist eine Modification des ursprünglichen Verfahrens von Duflos, nach welchem Jod neben Brom und Chlor in Jodiden und in Jodwasserstoffsäure indirect mit Eisenchlorid bestimmt wird; dieses Verfahren beruht darauf, dass beim Erhitzen der Lösung eines Jodids oder der Jodwasserstoffsäure mit Eisenchlorid (oder besser mit einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd) alles Jod frei wird, indem Eisenoxydulsalz entsteht. Durch Eisenchloridlösung erleidet das Bromkalium selbst bei 100° keine Zersetzung (E. Schmidt). Man destillirt nach Duflos so lange, bis keine violetten Dämpfe mehr entweichen, und fängt das Jod in Jodkaliumlösung auf, um es mit Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen. Näheres siehe die Abhandlung von Topf (l. c).

G. Weiss (Repert. analyt. Chemie Bd. 5, S. 202, 238—239 aus Chemische Industrie 1885, S. 398) macht auf einen starken (3 %) Bromgehalt aufmerksam, welchen er in einem käuflichen Jod beobachtet hat. Derselbe erwärmt zur Trennung von Jod, Brom und Chlor die Substanz unter Durchleiten eines Luftstromes mit einem Ueberschuss von mässig concentrirter Ferrisulfatlösung, fängt das Jod ebenfalls in concentrirter Jodkaliumlösung auf und titrirt es mit unterschwefligsaurem Natrium. Der Rückstand wird gekühlt, mit Kaliumpermanganat versetzt, unter Durchleiten eines Luftstromes auf 50—60° C. erwärmt, und das dabei sich entwickelnde Brom in Ammoniak aufgefangen; das Brom kann durch Titration bestimmt werden. Das Chlor wird aus der Gesammtbestimmung von Jod, Brom und Chlor berechnet.

Ueber die Trennungsmethoden von Chlor, Jod und Brom vergleiche auch die Handbücher der analytischen Chemie (u. A. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., S. 481 ff.), ferner in dieser Schrift den Abschnitt über „Kalium jodatum".

Hat man die drei Halogene als Salze (Jodide, Chloride, Bromide), so eignet sich zur Trennung auch sehr das gewichtsanalytische Verfahren mit Palladium.

Man fällt aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung das Jod mit Palladiumchlorür als Palladiumjodür und trocknet und wägt es als solches. Will man im Filtrat das Chlor bestimmen, so nimmt man zur Fällung salpetersaures Palladiumoxydul statt Chlorür*), entfernt aus dem Filtrat das Palladium mit Schwefelwasserstoff, zerstört diesen und fällt Chlor und event. Brom mit salpetersaurem Silber. Man darf in letzterem Falle auch nicht mit Salzsäure ansäuern. Der Niederschlag von Palladiumjodür verbleibt in der Flüssigkeit 1 bis 2 Tage, ehe man ihn abfiltrirt.

Man trocknet das Palladiumjodür bei 100° C., bei welcher Temperatur es höchstens eine Spur Jod verliert; es besteht aus 29,58 % Pd und 70,42 % J. Das Pd J_2 löst sich nicht in Wasser und auch nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist das PdJ_2 unveränderlich.

Anwendung.

Das Jod dient zur Herstellung der Jodlösung, welche besonders als Normal-Jodlösung zu den verschiedensten quantitativen Bestimmungen organischer und anorganischer Stoffe gebraucht wird.

Bei mikroskopischen Untersuchungen dient das Jod zum Nachweis von Stärke und in Verbindung mit Schwefelsäure zur Erkennung von Amyloid und Cellulose, unter anderen auch zur praktischen mikroskopischen Papierprüfung (Rep. d. chem. Ztg. 1889, S. 155). Auch in der organischen Synthese findet das Jod vielfach Anwendung.

Handelssorten.

Neben dem reinen, resublimirten Jod in dünnen Tafeln findet sich im Handel das gewöhnliche Jod und zwar als englisches und französisches Jod. Dasselbe kommt bisweilen wasserhaltig und mit Sand verunreinigt in den Handel.

Das Jod. resublimat. ist nicht selten chlor-, brom- und cyanhaltig. Das englische Rohjod soll reiner sein als das französische. Tissandier fand bei Analysen von Rohjod den Gehalt an Jod zwischen 76,21 % und 94,12 %.

Wittstein fand in einem käuflichen Jod 28,75 % Jodcyan (Graham-Otto). Nach Untersuchungen des Verfassers befindet sich jedoch auch als Jodum anglicum sehr reines, ca. 98—99 proc. Jod im Handel.

*) In Bromkaliumlösung erzeugt nach E. Schmidt salpetersaures Palladium einen Niederschlag, Palladiumchlorürlösung verursacht dagegen keine Fällung.

Kalium bichromicum puriss.

Saures chromsaures Kalium ($K_2 Cr_2 O_7$. Molecular-Gew. = 295).

Grosse, rothe Krystalle, welche klar in Wasser löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: 3 g werden in 100 ccm Wasser gelöst; die Lösung zeigt nach Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium nach 12stündigem Stehen keine Veränderung.

Anmerkung. Man darf zu vorstehender Prüfung nicht zu wenig Salzsäure nehmen, da sonst durch Abscheidung von chromsaurem Baryt Täuschungeu vorkommen können.

Es ist für die Verwendung des Kaliumbichromats zur Oxydation organischer Körper behufs der Bestimmung ihres Schwefelsäuregehaltes durchaus nothwendig, dass das Salz vollständig schwefelsäurefrei ist und kann man zur Controle die Prüfung auf Schwefelsäure auch noch so ausführen, dass man das Salz mit Salzsäure und Alkohol vollständig reducirt, nun erst Chlorbarium zusetzt und nach 12stündigem Stehen beobachtet, ob sich ein Niederschlag zeigt. In dieser Weise lässt Fresenius das Gemenge von chromsaurem Kali, chromsaurem Natron und kohlensaurem Natron prüfen, das zu S-Bestimmungen in der Elementaranalyse dient.

Auch Mohr (Lehrbuch der Titrirmethode, 6. Aufl., S. 265) lässt die Chromsäure vor der Prüfung reduciren, da sie mit Barium das in verdünnten Säuren schwer lösliche Ba Cr O_4 bildet.

Man kann zur Prüfung auf Schwefelsäure das Kaliumbichromat auch in Wasser lösen und mit Chlorbarium versetzen; der entstandene Niederschlag muss sich in reiner Salzsäure vollkommen klar lösen.

Chlor etc.: Siehe unter Anwendung in diesem Abschnitte; ferner unter „Kalium chromic. flav." in dieser Schrift.

Quantitative Bestimmung.

Siehe unter Acid. chromic.

Anwendung.

Das Kalium bichromic. wird in der Elementaranalyse sowohl für Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen als auch für Bestimmung des Schwefels verwendet. Für letztere Zwecke

muss das Präparat absolut frei von Schwefelsäure sein (siehe oben). Auch sonst wird das Salz im Laboratorium häufig als Reagens, besonders als Oxydationsmittel, ähnlich wie die Chromsäure (siehe diese) gebraucht. Chloride werden bisweilen durch Destillation der Substanz mit Kaliumbichromat und conc. Schwefelsäure nachgewiesen. Das hierbei in Anwendung kommende Kaliumbichromat muss chlorfrei sein, d. h. es darf durch Silbernitrat in stark salpetersaurer, erwärmter Lösung nicht verändert werden.

Das Kalium bichromic. puriss. dient auch zur Herstellung einer Normallösung für Eisen-, Chrom-, Uran-Bestimmung etc. Es dient ferner zum Nachweis des Bleies.

Handelssorten.

Die gewöhnlichen Sorten des käuflichen sauren chromsauren Kaliums enthalten oft erhebliche Mengen von Schwefelsäure.

Kalium bisulfuric. puriss.

Saures schwefelsaures Kalium (SO_4HK. Molecular-Gew. = 136).

Farblose Krystalle, welche sich klar in Wasser lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwere Metalle etc.: Die Lösung (1 : 20) ist klar und wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammon und Schwefelammon verändert.

Chlorid: Die Lösung (1 : 30) in Wasser zeigt auf Zusatz von salpetersaurem Silber keine Trübung.

Arsen: Prüfung wie bei Acid. sulfuric. puriss. S. 42.

Quantitative Bestimmung.

Die Schwefelsäure bestimmt man gewichtsanalytisch durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Chlorbarium oder maassanalytisch mit Normalalkalilauge. 1 ccm Normalalkali = 0,13585 $KHSO_4$.

Zur Bestimmung des Kaliums giebt man zu der wässerigen Lösung vorsichtig Chlorbarium, bis nur noch Spuren Schwefelsäure vorhanden sind, filtrirt, dampft das Filtrat ein und fällt in üblicher Weise mit Platinchlorid das Kalium.

Anwendung.

Man verwendet das Kalium bisulfuric. puriss. zum Aufschliessen von Mineralien.

Handelssorten.

Neben dem reinen Salze befindet sich im Handel das Kalium bisulfuric. crud., welches als Nebenprodukt bei verschiedenen Fabrikationszweigen gewonnen wird.

Kalium bromatum puriss.

Bromkalium (Ka Br. Molecular-Gew. = 119).

Luftbeständige, farblose, glänzende Würfel oder farbloses Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Bromsaures Kalium und kohlensaures Kalium: Zerriebenes Kaliumbromid, auf weissem Porzellan ausgebreitet, darf sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben und darf, auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gebracht, das letztere nicht sofort violettblau färben.

Schwefelsaures Kalium, Metalle und Barium: Die wässerige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Bariumnitratlösung, noch durch verdünnte Schwefelsäure verändert werden.

Jodid: 5 ccm der Lösung (1 : 20) mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsdann mit wenig Chloroform versetzt, dürfen letzteres nach dem Umschütteln nicht violett färben.

Anmerkung. Ueber die Prüfung auf Jodide siehe auch unter Acid. hydrobromic. puriss.

Chlorid: Siehe unter Acid. hydrobromic. puriss., ferner nach folgend unter „Quantitative Bestimmung".

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Untersuchung des Bromkaliums wird maassanalytisch mittelst $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (17 g $AgNO_3$ im Liter) ausgeführt und hat besonders den Zweck, die Menge des fast in jedem Bromkalium des Handels vorhandenen Chlorkaliums festzustellen. Die Pharm. Germ. III. giebt folgende Vorschrift: „10 ccm einer wässerigen Lösung (3 g = 100 ccm) des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat-

lösung, nicht mehr als 25,4 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen."

Je mehr Chlorkalium vorhanden ist, desto grösser ist der Verbrauch an salpetersaurem Silber. Ganz reines Bromkalium gebraucht, auf obige Weise untersucht, 25,21 ccm der $^1/_{10}$-Silberlösung, Bromkalium mit 1 Proc. Chlorkalium gebraucht 25,36 ccm Silberlösung, Bromkalium mit 6 Proc. Chlorkalium gebraucht 26,11 ccm Silberlösung.

(Für die Untersuchung von Bromnatrium und Bromammonium ist die vorstehende Methode unter Umständen unbrauchbar (siehe Vulpius, Arch. d. Pharm. 1887, S. 404).)

Abgeschieden wird das Brom aus anorganischen Salzen durch Destillation der Salze mit Schwefelsäure und Braunstein. Man leitet das Brom in überschüssiges Ammoniak, neutralisirt genau mit Salpetersäure und titrirt die auf diese Weise erhaltene Bromammoniumlösung mit $^1/_{10}$-Silberlösung.

Anwendung.

Lösungen von Bromkalium und von bromsaurem Kalium (siehe nächsten Abschnitt) werden zur quantitativen Untersuchung der Acid. carbolic. nach der Pharm. Germ. II. verwendet.

Handelssorten.

Dieselben enthalten häufig mehrere Procente Chlorkalium. Im Archiv der Pharm. 1888, S. 388 ist über eine Verunreinigung des käuflichen Bromkaliums mit chlorsaurem Kalium berichtet. Bisweilen kommen sehr feuchte Präparate in den Handel.

Kalium bromicum puriss.

(und Natrium bromic.).

Kalium bromic.

Bromsaures Kalium ($KBrO_3$. Molecular-Gew. = 167).

Farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Reinheit des Präparates wird durch die quantitative Untersuchung festgestellt.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 0,1 g des getrockneten Präparates in Wasser, giebt einige g Jodkalium sowie ca. 15 ccm Salzsäure hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung = 0,0027778 bromsaures Kalium.

Anwendung.

Das Salz dient zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure.

Handelssorten.

Stark bromkaliumhaltige Präparate sind schon vielfach im Handel angetroffen worden.

Natrium bromicum puriss.

In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Prüfung wie bei Kalium bromicum.

Anwendung.

Ueber die Verwendung dieses Präparates in der Maassanalyse an Stelle des Jods siehe eine Abhandlung von Kretschmar (Zeitschrift f. analyt. Chemie *24*, S. 546ff.)

Kalium carbonic. puriss.

Kohlensaures Kalium (K_2CO_3. Molecular-Gew. = 138).

Weisses, in gleichviel Wasser klar lösliches Pulver, welches ca. 98 % kohlensaures Kalium enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Untersuchung auf Verunreinigungen wird wie bei Kalium hydric. puriss. ausgeführt.

Anmerkung. Soll das Kaliumcarbonat auch auf *Cyankalium* geprüft werden, so versetzt man die Lösung mit wenig Ferrosulfat und Eisenchlorid, übersättigt mit Salzsäure und beobachtet, ob eine blaue Färbung eintritt.

Auf *Schwefelkalium etc.* prüft man wie folgt: Ein Raumtheil der Lösung (1 = 20), in 10 Raumtheile Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gegossen, muss einen gelblichweissen Niederschlag geben, welcher bei gelindem Erwärmen nicht dunkler gefärbt werden darf (Ph. Germ. III). Ueber die Prüfungsmethode mit Silbernitrat siehe im Arch. d. Pharm. 1888, S. 541 eine Abhandlung von Bohling.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von *kaustischem Alkali* in Gegenwart von Alkalicarbonaten siehe eine Methode von Dobbin in Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 26. Siehe ferner unter Kalium hydric. puriss. „Quantitative Bestimmung".

Quantitative Bestimmung.

Meistens genügt für die Untersuchung der reinen Pottasche die maassanalytische Bestimmung des Gehaltes an K_2CO_3. Dieselbe wird durch Titration mit titrirter Salzsäure nach der in den Lehrbüchern der Titrirmethode ausführlich beschriebenen Art und Weise ausgeführt. 1 ccm Normalsäure ist gleich 0,068955 K_2CO_3. Den Gehalt der Pottasche an Kalium bestimmt man wie folgt: Man löst die Pottasche in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fällt etwaige Schwefelsäure mit Chlorbarium, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist und bestimmt im Filtrat von schwefelsaurem Barium den Kaliumgehalt mit Platinchlorid.

Schwefelsäure und Salzsäure werden in der Pottasche nach dem Uebersättigen mit Salzsäure bzw. Salpetersäure mit Chlorbarium bzw. salpetersaurem Silber quantitativ bestimmt. Die Bestimmung der Salpetersäure erfolgt quantitativ nach der Reductionsmethode mit Zink, Eisen und Kaliumhydrat. (Siehe unter Kalium hydric. puriss. Prüfung auf Salpetersäure, Anmerkung.) Ueber die Werthbestimmung der rohen Pottasche in der Technik siehe auch die Handbücher der techn. Chemie, u. A. Bolley's und Böckmann's techn.-chem. Untersuchungen.

Anwendung.

Das kohlensaure Kalium wird in der Analyse hauptsächlich zum Aufschliessen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen gebraucht. Man verwendet zu diesem Zwecke ein Gemisch von reinem kohlensauren Kalium und reinem kohlensauren Natrium. Abwesenheit von Kieselsäure und Schwefelsäure ist für das zu genanntem Zwecke gebrauchte K_2CO_3 in erster Linie erforderlich. Zur Herstellung der Normallösung von arsenigsaurem Kalium wird in Kalium carbonic. gebraucht, welches absolut frei von Schwefelverbindungen ist. Mohr verwendet für letzteren Zweck das Kalium bicarbonic., welches sehr rein im Handel vorkommt und frei von Schwefelverbindungen ist. Prüfung des **Kalium bicarbonic.** wie bei Kalium carbonic. angegeben.

Handelssorten.

Neben dem reinsten Kalium carbonic. finden sich im Handel noch Pottaschesorten von verschiedensten Reinheitsgraden, deren Gehalt zwischen 50 bis 98 Procent beträgt. Die **rohe Pottasche** ist oft nur 50procentig; sie enthält neben Feuchtigkeit grössere Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Natriumcarbonat und andere Salze (Cyankalium, Schwefelkalium), auch ist sie in Folge eines Gehaltes an Mangan- und Eisensalz gewöhnlich bläulich oder röthlich gefärbt. Die besseren **(gereinigten) Pottaschesorten** sind 92 bis 98procentig, und enthalten nur wenige Procente Sulfat, Chlorid etc. Das **Kalium carbonic. puriss.** ist frei von Sulfat und Silicat und enthält höchstens minimale Spuren Chlorid.

Nachstehende Tabelle von A. W. Hofmann (aus E. Schmidt's Pharm. Chemie.) zeigt den Gehalt verschiedener Sorten gewöhnlicher Pottasche des Handels.

Ursprung der Pottasche	Qualität	Kaliumcarbonat + Kaliumhydroxyd berechnet als Kaliumcarbonat	Natriumcarbonat	Kaliumsulfat	Chlorkalium	Analytiker
Amerikanische Pottasche	1	104,4	1,4	4,0	2,0	F. Mayer.
„ „	2	71,2	8,2	16,1	3,6	Derselbe.
„ Perlasche	—	71,3	2,3	14,3	3,6	Payen.
Toskanische Pottasche	—	74,1	3,0	13,4	0,9	Derselbe.
Illyrische „	—	89,3	0,0	1,2	9,5	H. Grüneberg.
Russische „	—	69,6	3,0	14,1	2,0	Payen.
Siebenbürger „	—	81,2	6,8	6,4	0,6	H. Grüneberg.
Ungarische Hausasche	—	44,6	18,1	30,0	7,3	Derselbe.
Galizische Pottasche	—	46,9	3,6	29,9	11,1	„
Raff. Schafschweissasche	—	72,5	4,1	5,9	6,3	„
Französische Rübenasche	1	90,3	2,5	2,8	3,4	„
„ „	2	80,1	12,6	2,5	3,4	Dénimal.
Deutsche Pottasche	1	92,2	2,4	1,4	2,9	H. Grüneberg.
„ „	2	84,9	8,2	2,8	3,5	Derselbe.

Kalium chloratum. puriss.

Chlorkalium (KCl. Molecular-Gew. = 74,5).

Farblose Krystalle, welche mit Wasser eine neutrale Lösung geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit, Schwefelsäure, Erden, Metalle etc. Man prüft nach der unter „Natr. chlorat." angegebenen Vorschrift.

Quantitative Bestimmung.

Das Chlor wird durch Titriren der wässerigen Lösung mit Normal-Silbernitratlösung bestimmt. Das Kalium bestimmt man als Kaliumplatinchlorid. Ueber die genaue Untersuchung des für technische Zwecke gebrauchten Chlorkaliums siehe die Werke über technisch-chemische Untersuchungen, u. A.: Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen S. 229.

Anwendung.

Das Chlorkalium dient in der Analyse u. A. zur Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Handelssorten.

Neben dem reinen Chlorkalium findet sich im Handel das Chlorkalium für technische und landwirthschaftliche Zwecke.

Kalium chloricum. puriss.

Chlorsaures Kalium (ClO_3K. Molecular-Gew. = 122,5).

Farblose, glänzende Krystalle, die Lösung in Wasser ist klar und von neutraler Reaction.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Metalle, Erden und Chlorid: Die wässerige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Nitrat: Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln.

Anmerkung. Ueber andere Prüfungsmethoden auf Nitrat siehe Pharm. Ztg. 1888, S. 20.

Arsen: Prüfung wie bei Acid. chloric.

Sulfat: Die Lösung (1 : 20) des Salzes zeigt auf Zusatz von Chlorbarium auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäure-Reaction.

Quantitative Bestimmung.

Man destillirt das chlorsaure Kalium mit überschüssiger Salzsäure und leitet das Chlor in eine Lösung von Jodkalium. Das freiwerdende Cl macht aus dem Jodkalium eine äquivalente Menge Jod

frei, welches mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt wird. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalthiosulfat ist = 0,0020416 g Kaliumchlorat. Hat man 0,1 g Kaliumchlorat zur Untersuchung genommen, so muss man 48,9 ccm $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung verbrauchen, wenn die Verbindung chemisch rein ist. Siehe auch Acid. chloric. in dieser Schrift. Vergleiche über diese Methode auch die Abhandlung von Topf in Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, S. 295.

In der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, S. 621 findet sich eine Abhandlung von Thorpe und Herbert „Ueber die quantitative Bestimmung der Chlorsäure in Chloraten mittelst des Kupfer-Zinkelementes".

Anwendung.

Das chlorsaure Kalium wird in chemischen Laboratorien als kräftiges Oxydationsmittel vielfach gebraucht. Es dient u. A. in der gerichtlich-chemischen Analyse zur Zerstörung der organischen Substanz; in der Elementaranalyse organischer Körper wird chlorsaures Kalium zur Bestimmung des Kohlenstoffs und auch zur Untersuchung schwefelhaltiger Substanzen verwendet.

Handelssorten.

Das Präparat kommt jetzt im Allgemeinen rein in den Handel. Ueber Verunreinigungen finden sich folgende Mittheilungen in der Literatur: Hilger macht mit Rücksicht auf die Verwendung des chlorsauren Kaliums bei der Untersuchung auf Gifte darauf aufmerksam, dass er einmal im Handel ein bleihaltiges Präparat gefunden habe.

R. Otto verlangt besonders bei Verwendung des Präparates für die gerichtlich-chemische Analyse eine vorherige Prüfung auf Arsen. Derselbe Forscher hat im Kalium chloric. Blei gefunden (R. Otto, Ausmittelung der Gifte, 1884).

In der Pharm. Ztg. 1889, S. 246 ist über ein Kalium chloric. des Handels berichtet, welches beim Erwärmen im Wasserbade deutliche Chlorentwicklung zeigte; dasselbe war mit Weinsteinsäure verunreinigt. In geringeren Sorten Kalium chloric. kommt Chlorkalium vor. Böckmann bemerkt, dass das Kalium chloric. bisweilen unterchlorigsaure Salze enthalte. Die Gegenwart derselben in chlorsaurem Kalium erklärt den deutlichen Chlorgeruch, welchen der in Gasometern aufgegangene Sauerstoff mitunter zu zeigen pflegt.

Kalium chromicum flav. puriss.

Neutrales chromsaures Kalium (CrO_4K_2. Molcular-Gew. = 194,5).

Gelbe Krystalle, welche sich klar in Wasser lösen und nur sehr schwache alkalische Reaction zeigen.

Anmerkung. Die Lösung des reinen Salzes zeigt gegen Lackmus und Curcuma schwache alkalische Reaction. Nach de Vrij (Arch. d. Pharm. 1887, S. 753) soll das neutrale Kalium chromic. auf Phenolphtaleïn wirklich neutral reagiren.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure und Chlorid: Prüfungen wie bei Kalium bichromic. Siehe auch nachstehend.

Nitrat und Chlorid: Man erwärmt ca. 5 g des Salzes in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser und prüft die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit mit Indigolösung und Schwefelsäure auf Salpetersäure. Chlorid erkennt man gleichzeitig an etwaigen gelbrothen Dämpfen, welche sich zu einer orangegelben Flüssigkeit in der Vorlage condensiren. Ueber die Prüfung auf Chlorid siehe auch die Anmerkung im Abschnitte „Kalium bichromic.“.

Quantitative Bestimmung

wie bei Acid. chromic. puriss.

Anwendung.

Das Salz wird beim Titriren der Chloride mit Silberlösung als Indicator benutzt und dient zur Herstellung verschiedener Normallösungen (so einer Normallösung zur Bestimmung des Baryts). Es wird ferner zur Chininbestimmung verwendet (Arch. d. Pharm. 1887, S. 68 u. S. 753 und Pharm. Ztg. 1889, S. 238).

Handelssorten.

Stark sulfathaltige Präparate finden sich häufig im Handel, ebenso Präparate mit stark alkalischer Reaction.

Kalium cyanat. puriss.

Cyankalium (K C N. Molecular-Gew. = 65).

Weisses Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist und ca. 99 Proc. KCN enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelkalium: Die Lösung wird durch essigsaures Blei rein weiss gefällt.

Kieselsäure: Siehe Kalium hydric. puriss. (Beim Eindampfen entweicht Blausäure!)

Kohlensäure, Chlorid etc.: Siehe nachstehende Anmerkung.

Anmerkung. Pauly giebt in der „Real-Encyclopädie der Gesammten Pharmacie“ zur Prüfung des Cyankaliums folgende Vorschrift:

„Reines Kaliumcyanid ist in heissem, etwas Wasser enthaltendem Weingeist völlig löslich; ein unlöslicher, mit Säuren aufbrausender Rückstand deutet auf Kaliumcarbonat; entwickelt die weingeistige Lösung mit Salzsäure Kohlensäure, so ist auch Cyanat darin enthalten. Die mit Salzsäure übersättigte wässerige Lösung darf durch Eisenchlorid weder blau gefällt (Kaliumferrocyanid), noch roth gefärbt (Kaliumsulfocyanid), noch durch Bariumchlorid weiss getrübt werden (Kaliumsulfat). Zur Prüfung auf Kaliumchlorid glüht man eine Probe mit 2 Th. Kaliumnitrat und 10 Th. Kaliumcarbonat zur Zerstörung des Cyans, löst in Wasser, übersättigt mit Salpetersäure und setzt Silbernitrat hinzu; es darf kein Niederschlag von Silberchlorid entstehen.“

Quantitative Bestimmung.

Man ermittelt die Qualität des Cyankaliums am Besten durch eine quantitative Untersuchung nach der bekannten Methode von Liebig durch Titration mit Silberlösung. Man wägt 5 g des Salzes ab, löst zu 500 ccm auf, giebt zu 10 ccm dieser Lösung einige Tropfen verdünnter Aetzkalilösung und fügt $^1/_{10}$-Normalsilberlösung bis zur erscheinenden Trübung hinzu. Bezüglich der ausführlichen Beschreibung der Methode verweise ich auf die Lehrbücher der Titrirmethode, u. A. auf Mohr's bekanntes Werk.

Anwendung.

Das Cyankalium ist auf trockenem Wege ein kräftiges Reductionsmittel und dient in der Analyse besonders zur Reduction von

Zinnoxyd, von Antimonsäure und von Schwefelarsen. Es ist ferner ein wichtiges Löthrohrreagens. In der quantitativen Analyse wird das Cyankalium bei verschiedenen Trennungen, so bei der Trennung des Nickels vom Zink nach Wöhler gebraucht.

In der Maassanalyse dient es u. A. zur Bestimmung des Kupfers.

Handelssorten.

Neben dem reinsten Cyankalium finden sich im Handel noch die besonders für technische Zwecke Verwendung findenden Cyankaliumsorten von sehr verschiedener Reinheit. Auch die Sorten für technische Zwecke werden mit bestimmter Gehaltsgarantie verkauft.

Kalium hydricum.

Kaliumhydrat (KOH. Molecular-Gew. = 56).

Das Kaliumhydrat. kommt in den analytischen Laboratorien in drei verschiedenen Sorten zur Verwendung und zwar:

a) Das reinste Präparat, das **„Kalium hydric. puriss."** oder auch **„Kalium hydric. e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat."** genannt.

b) Die zweite Sorte, das **„Kalium hydric. pur."** oder auch **„Kalium hydric. alcohol. depurat."** genannt.

c) Die dritte Qualität, das **„Kalium hydric. depurat."**.

Ich habe mich bemüht, bei diesen Präparaten die Prüfungsvorschriften besonders ausführlich zu geben, um Verwechselungen vorzubeugen, welche zwischen den drei auch im Preise verschiedenen Qualitäten vorkommen könnten.

a) Kalium hydric. puriss. [KOH + aq.]

Weisse, krystallinische Stücke.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit und Thonerde: 5 g geben mit 10 ccm Wasser eine farblose und klare Lösung; diese Lösung wird mit Essigsäure übersättigt, alsdann ein kleiner Ueberschuss von Ammon zugegeben, die Flüssigkeit auf ca. 100 ccm gebracht, $^1/_2$ Stunde im Becherglase auf dem Dampfbade erwärmt, so dass sie nur noch schwachen Geruch nach Ammon zeigt, bzw., wenn kein überschüssiges Ammon mehr

vorhanden sein sollte, nach dem Erwärmen noch 1 oder 2 Tropfen zugegeben und nun mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt; es zeigt sich keine Abscheidung von Flocken oder eines sonstigen Niederschlags.

Calcium und schwere Metalle: Die bei der Prüfung auf Thonerde erhaltene schwach alkalische Lösung zeigt nach Zusatz von oxalsaurem Ammon und Schwefelammon keine Veränderung.

Kieselsäure: 5 g werden mit verdünnter Salzsäure zur Trockene verdampft, der Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 100° C. getrocknet und mit wenig Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar.

Schwefelsäure: 3 g werden mit circa 50 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure wenig übersättigt, erwärmt, Chlorbarium zugegeben, alsdann mehrere Stunden bei Seite gestellt, wobei sich keine Veränderung zeigt.

Chlorid: Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung 1 : 20 opalisirt auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur schwach.

Salpetersäure: a) 2 g werden mit 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, ein Tropfen einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Indigolösung und ca. 10 ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; auch nach längerem Stehen erscheint die Flüssigkeit noch blau.

b) 50 g Kalihydrat werden in 200 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung je 5 g arsenfreies Zinkpulver und Ferrum hydrogen. reduct. gegeben; nachdem der ca. 500 ccm fassende Kolben mit einer Vorlage von ca. 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure mit 100 Theilen Wasser verdünnt) verbunden ist, lässt man einige Stunden stehen und destillirt bei kleiner Flamme, so dass in $^3/_4$ Stunden ca. 15 ccm Destillat erhalten werden. Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit wird mit wenig reinstem Kaliumhydrat alkalisch gemacht und ca. 2 ccm Nessler's Reagens zugegeben, wodurch nur eine deutliche gelbe Opalisirung, aber kein starker braunrother Niederschlag, welcher die Flüssigkeit in dickeren (ca. 5 cm dicken) Schichten vollständig trübe und undurchsichtig macht, entstehen darf.

Anmerkung. Was unter dem Abschnitte „Acid. sulphuric. puriss." S. 40 bei Prüfung auf Salpetersäure bezüglich der Diphenylaminreaction und der Brucinreaction gesagt ist, gilt auch hier; es wurde bei Kalium hydric. wie bei Acid. sulph. puriss. zunächst als

eine Methode, nach der man zu garantiren vermag, die Indigomethode angeführt. Letztere ist aber für die Prüfung der Aetzalkalien weitaus nicht so genau, wie bei der Schwefelsäureprüfung, wo man bequem mit grösseren Gewichtsmengen operiren kann. Es erschien daher hier wichtig, der Indigomethode zur Controle noch eine zweite, einfache und genaue Prüfungsweise auf Salpetersäure hinzuzufügen; ich habe zu diesem Zwecke die bekannte Reductionsmethode mit Zink und Eisen in möglichst einfacher Form verwerthet. In der vorgeschriebenen Weise ausgeführt, ist diese Probe so genau, dass 1 mg und noch weniger HNO_3 in 25 g Aetzkali oder Aetznatron mit Sicherheit erkannt wird. Zur Controle wurden von mir je 50 g verschiedener, selbst hergestellter und reiner Kali- und Natronproben mit 2 mg HNO_3 versetzt und nach vorstehender Vorschrift untersucht; es traten dabei auf Zusatz von Nessler's Reagens sofort starke braunrothe Niederschläge und Trübungen der Flüssigkeit bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit ein. Die Prüfung ist daher in der vorgeschriebenen Weise zuverlässig. Gelbe Färbung oder Opalisirung muss nach Zusatz von Nessler's Reagens gestattet werden, denn diese Färbung wird häufig schon erhalten, wenn man eine blinde Bestimmung ohne Alkali ausführt, also nur das Wasser mit Zink und Eisen kocht. Es ist überhaupt zweckmässig, zur Prüfung des destillirten Wassers und von Zink und Eisen eine solche blinde Bestimmung stets neben der eigentlichen Analyse auszuführen, denn die Empfindlichkeit von Nessler's Reagens ist bekanntlich ungemein gross. Ich nehme für die Ausführung der Analyse das mit Wasserstoff reducirte Eisen- und Zinkpulver, welches für diese Zwecke besonders hergestellt wird; denn beim Zinkstaub des Handels habe ich häufig beobachtet, dass das damit geschüttelte Wasser auf Zusatz von Nessler's Reagens eine braune Färbung zeigt.

Es kommen oft ätzende Alkalien mit sehr erheblichem und bis zu mehreren Procenten starkem Nitrit- oder Nitratgehalt in dem Handel vor. Man bedient sich zur etwaigen quantitativen Bestimmung ebenfalls der Reductionsmethode, destillirt aber mit Alkohol, giebt in die Vorlage titrirte Schwefelsäure und titrirt nach der Destillation mit Barythydrat zurück. Bei einer grossen Anzahl quantitativer Salpetersäurebestimmungen habe ich an der Versuchsstation Münster dieses Verfahren benützt. (Vergl. J. König und C. Krauch, Landwirthsch. Jahrbücher 1882, S. 159 und J. König, Chem. d. Nahrungsmittel, II. Bd., 1883, S. 669.)

Kohlensäure: Das Präparat giebt mit 90procentigem Alkohol (5 g Kali und 25 g Alkohol) eine klare und farblose Lösung.

Anmerkung. Diese Prüfung dient auch zum Nachweis von Spuren anderer Verunreinigungen, wie von Chloriden, Spuren von färbender Substanz, welch letztere in Folge wenig sorgfältiger Fabrikation vorhanden sein können.

Phosphorsäure: 5 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure in starkem Ueberschuss versetzt und eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme 2 Stunden bei Seite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Quantitative Bestimmung.

Die kaustischen Alkalien werden mit Lackmustinctur versetzt und mit titrirter Säure roth titrirt. 1 ccm Normalsäure ist gleich 0,05599 KOH.

Wenn Alkalihydrate und kohlensaure Alkalien gemischt vorkommen, wie bei vielen Sorten Pottasche und Soda und bei weniger reinem Aetzkali, muss man eine besondere Bestimmung für beide vornehmen. Man bestimmt 1. die Alkalität im Ganzen und 2. das Alkalihydrat; letzteres dadurch, dass man zu der Lösung des zu untersuchenden Aetzkalis Chlorbarium giebt (welches sich mit dem kohlensauren Alkali in kohlensaures Barium und Chlorkalium umsetzt), filtrirt und im Filtrat das Alkalihydrat mit Normalsäure titrirt. Der Gehalt an kohlensaurem Kali ergiebt sich alsdann aus der Differenz beider Bestimmungen. Die ausführliche Vorschrift zu dieser Methode findet sich in den Lehrbüchern der Maassanalyse beschrieben; siehe u. A. Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl. S. 113; ebendaselbst (S. 89) siehe auch eine Methode zur directen Bestimmung von Alkalihydraten neben kohlensauren Alkalien mit Hülfe von Phenolphtaleïn als Indicator.

Anwendung.

Das Aetzkali findet als Fällungs- und Trennungsmittel vielfach in der chemischen Analyse Anwendung. Es dient u. A. zur Fällung des Kupferoxyds, zur Trennung von Eisen und Thonerde, zum Aufschliessen der Mineralien und zur Herstellung der Normalkalilauge. Es wird bei Bestimmungen der Salpetersäure nach der Reduktionsmethode (s. S. 148 und 149) und bei Schwefelbestimmungen in organischen und in anorganischen Stoffen verwendet.

Auch bei der organischen Synthese wird das Aetzkali häufig gebraucht. In der Elementaranalyse und in der Gasanalyse dient es zur Absorption der Kohlensäure.

Je nach dem Zwecke der chemischen Untersuchung muss das Kalium hydric. puriss., das Kalium hydric. alcoh. depurat. oder das Kalium hydric. depurat. als Reagens angewendet werden.

Handelssorten.

Im krystallinischen Kalium hydric. des Handels fand Gerlach (Chem. Ind. 1886, S. 245) 74,4 % Kaliumhydroxyd. Dieses Aetzkali hatte die Zusammensetzung nach der Formel $KOH + H_2O$.

Was die Verunreinigungen der Handelspräparate betrifft, so fand ich in verschiedenen Mustern, welche mit „Kali hydric. e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat." bezeichnet waren, starken Thonerdegehalt, ferner Schwefelsäure oder Baryt und Salpetersäure. Es ist die Verwendung solch unreiner Präparate bei der Analyse, besonders bei der Trennung von Eisen und Thonerde, selbstverständlich unmöglich und man hat Grund, auf derartige Uebelstände zu achten, umsomehr, als man es mit der reinsten Aetzkalisorte zu thun hat, welche im Preise am höchsten steht.

Nach Messinger (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 26) enthält das käufliche Kalihydrat fast stets Nitrite. (Messinger verwendet eine Normalkalilauge (56 g im Liter) zu seiner Acetonbestimmungsmethode und prüft diese Lauge zuvor wie folgt: 20 ccm der Kalilauge werden mit 1 bis 2 dg Jodkalium versetzt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird das freigewordene Jod unter Zugabe von Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat titrirt.). Ueber das Vorkommen von Borsäure im Kalihydrat. siehe unter Natrium hydric.

b) Kalium hydric. alcoh. depurat. ($KOH + aq.$).

Weisse, krystallinische Stücke oder Stängelchen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit, Thonerde, Kalk etc.: 10 g geben mit 40 ccm Wasser eine farblose und klare Lösung. Dieselbe wird auf ca. 100 ccm verdünnt, mit Essigsäure übersättigt, darauf Ammon in geringem Ueberschuss zugegeben; es darf innerhalb 5 Minuten keine Abscheidung von Thonerdeflocken stattfinden und auf Zusatz von oxalsaurem Ammon und Schwefelammonium keine Trübung entstehen. Erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit zeigt sich ein geringer Thonerdeniederschlag.

Salpetersäure und Schwefelsäure: Die Untersuchung wird wie bei Kalium caust. puriss. ausgeführt.

Chloride: Es wird wie bei Kalium caustic. puriss. geprüft; auf Zusatz von salpetersaurem Silber darf die Lösung 1 : 20 ebenfalls nur opalisiren und keinen Niederschlag zeigen.

Kieselsäure: 5 g werden mit verdünnter Salzsäure eingedampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und mit 150 ccm Wasser aufgenommen, wobei eine nur wenig trübe Lösung entsteht.

Kohlensäure: 2 g werden in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in eine Mischung von je 8 ccm Salzsäure (1,12) und 8 ccm Wasser gegossen; es darf in der Flüssigkeit kein Aufbrausen eintreten.

Quantitative Bestimmung und Anwendung.

Siehe Kalium hydric. puriss.

Handelssorten.

Das im Handel vorkommende Kalium hydric. alcoh. depurat. ist in Reinheit sehr verschieden. Graue Färbung dieses Aetzkalis, Thonerdegehalt, wie er bei der gewöhnlichen Sorte zu gestatten ist, zu starker Chlorgehalt und insbesondere Salpetersäure zeigen sich sehr oft in ungehöriger Weise.

c) Kalium hydric. depurat. (KOH + aq.)

Weisse, krystallinische Stücke oder Stängelchen.

Die Lösung in Wasser ist klar und farblos.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salpetersäure: 2 g werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, 1 Tropfen mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnter Indigolösung und 10 ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; es tritt keine Entfärbung ein.

Kohlensäure: Prüfung wie bei Kalium hydric. alcohol. depurat.

Quantitative Bestimmung und Anwendung.

Siehe Kalium hydric. puriss.

Handelssorten.

Das Präparat enthält als Verunreinigungen im Gegensatze zu dem reinen Kalihydrat ca. 1 % Chlorid, ferner etwas Kieselsäure und Thonerde. 5 g, in 100 ccm Wasser gelöst, zeigen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Zugabe von Ammon im Ueberschuss sogleich Thonerdeflocken. (Vergl. in letzterer Hinsicht: Prüfung auf Thonerde bei Kalium hydric. alcoh. depurat.)

W. Dunstan (Arch. f. Pharm. 1886, S. 603) fand im gewöhnlichen Kalium caust. fus., welches als Reagens gebraucht wurde, 0,34;

0,47; 0,56; 0,74; 1,0 % salpetrige Säure; daneben war auch Nitrat und gegen 4,5 % Chlorid etc. vorhanden. Derartige Präparate sind zu verwerfen.

Kalium jodatum puriss.

Jodkalium (KJ. Molecular-Gew. = 166).

Weisse, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle, welche in Wasser und in Weingeist löslich sind.

Anmerkung. Bei längerer Aufbewahrung bleibt das Jodkalium nicht völlig unverändert, sondern es färbt sich mit der Zeit schwach gelblich und zwar färbt sich absolut neutrales Jodkalium früher als alkalisches Jodkalium. Biltz (Notizen zur Pharm. Germ. S. 178) führt die Färbung auf eine Oxydation zurück.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kohlensaures Kalium: Zerriebenes Jodkalium, auf befeuchtetes, rothes Lackmuspapier gebracht, darf dieses nicht sofort violettblau färben.

Anmerkung. Nach Biltz (l. c.) färbt ein Jodkalium, welches mehr als $^1/_{10}$ % kohlensaures Kalium enthält, das feuchte Lackmuspapier sogleich violettblau.

Metalle, Schwefelsäure, Cyankalium: Die wässerige Lösung (1:20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Bariumchloridlösung verändert werden, noch sich, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau färben.

Jodsaures Salz: Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 : 20) darf bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort färben.

Anmerkung. Zum Nachweis der Jodsäure muss nach J. Mühe (Pharm. Ctrlh. 27, S. 55 ff.) eine vollkommen reine Schwefelsäure, sorgfältig ausgekochtes Wasser und neutrale Stärkelösung verwendet werden.

Kohlensäurehaltiges destillirtes Wasser zersetzt nach Mühe's Versuchen das Jodkalium unter Freimachen von Jod. H. Beckurts (Pharm. Ctrlh. 27, S. 230 ff.) bemerkt zu obiger Reaction auf Jodsäure, dass man niemals aus dem Eintreten der violetten Farbe auf die Anwesenheit von Jodat schliessen könne. Dieselbe könne durch

das Vorhandensein von Chlorat und Bromat bedingt sein, welche letzteren sich aus Chlorjod und Bromjod mit überschüssigem Alkali bilden. Chlorjod und Bromjod sind in dem zur Fabrikation von Jodkalium dienenden Jod oft vorhanden.

Das zur Herstellung der Normal-Jodlösung anzuwendende Jodkalium muss frei von Jodsäure sein; es kann bei der Wichtigkeit des Gegenstandes die Prüfung zur Controle noch wie folgt ausgeführt werden:

Man trage eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein. Reines Jodkalium löst sich darin ruhig und ohne Färbung auf; enthält es aber jodsaures Kalium, so färbt sich die Flüssigkeit durch freies Jod. In dieser Weise lässt Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse das Jodkalium prüfen. Biltz (Notizen zur Pharm. Germ., S. 182) verlangt, dass eine im Verhältniss 1 : 20 bereitete Jodkaliumlösung mit verdünnter Schwefelsäure auch nicht die leiseste gelbliche Färbung geben soll.

Salpetersäure: Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich ein Ammoniakgeruch nicht entwickeln.

Anmerkung. Vorstehende Prüfungsweise ist von der Pharm. Germ. III. vorgeschrieben, da die Prüfungen der Pharm. Germ. II. vielfach Täuschungen veranlasst haben. Vergl. in letzterer Hinsicht die Abhandlungen von L. Scholvien (Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 256) und von C. Schwarz (Rep. d. Chem.-Ztg. 1888, S. 282). Schwarz schlägt auch noch eine weitere Prüfung auf Nitrate vor. Scholvien bemerkt, dass die Verunreinigung der Handelspräparate mit Salpetersäure sehr selten ist.

Chlorid und Bromid: Man versetzt die Lösung des Jodkaliums mit salpetersaurem Silber, so lange ein Niederschlag entsteht, fügt Ammonflüssigkeit im Ueberschusse zu, schüttelt, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure; weisser, käsiger Niederschlag zeigt die genannten Verunreinigungen an.

Anmerkung. Ueber die Untersuchung von Jodiden auf Chloride und Bromide vergleiche auch die Abschnitte über „Acid. hydrojodic." und über „Jod" in dieser Schrift. Trennung des Jodids von Chlorid und Bromid siehe auch nachstehend.

Quantitative Bestimmung.

Zur Bestimmung des Jods und zur Trennung von Chlor und Brom verwendet man zweckmässig die Destillation mit Eisenchlorid; Jodide werden durch Eisensesquichlorid oder irgend eine Eisenoxydverbindung und Salzsäure derart zerlegt, dass Jod frei wird. Die Chloride und Bromide bleiben unverändert. Das Jod wird in Jod-

kaliumlösung aufgefangen und mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung titrirt. Siehe hierüber auch den Abschnitt über „Jod“ in dieser Schrift. Eine genaue Beschreibung der genannten Methode findet sich in den Lehrbüchern der Titrirmethode. Einen neuen zweckmässigen Apparat für die Destillation beschreibt Topf (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, S. 293).

Gewichtsanalytisch kann das Jod im Jodkalium sehr gut mit Palladiumchlorür bestimmt werden. (Siehe den Abschnitt über „Jod“ in dieser Schrift.)

Anwendung.

Das Jodkalium dient als Lösungsmittel für Jod bei Herstellung der Normaljodlösung, ferner als Mittel, freies Chlor zu absorbiren. Es soll für diese Zwecke hauptsächlich frei von jodsaurem Kalium sein und darf nur geringe Spuren von Kaliumcarbonat enthalten.

Handelssorten.

Dieselben enthalten bisweilen jodsaures Kalium und wenig Chlorkalium. Nach Erfahrungen von Biltz enthalten die besten Handelssorten des Jodkaliums jedoch selten mehr als $^1/_4$ % Chlorkalium. Daudt (Pharm. Ztg. 1888, S. 117) hat im Jodkalium des Handels schwefligsaures Salz gefunden. Dieses Jodkalium entwickelte mit Zink und Salzsäure Wasserstoffgas, welches Bleipapier intensiv schwärzte. Von verschiedenen Seiten kommt das Jodkalium jetzt in sehr reiner und in schöner Form in den Handel.

Kalium jodicum und Kalium bijodicum.

Siehe unter Acid. jodic. S. 24.

Kalium manganic.

Mangansaures Kalium ($K_2 Mn O_4$. Molecular-Gew. = 197).

Das Präparat, welches stark alkalisch ist, wird durch Zusammenschmelzen von reinem übermangansauren Kalium mit reinem Kaliumhydrat gewonnen; es findet in der Analyse seltener Verwendung (Jolles, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 238).

Kalium nitricum puriss.

(und Natrium nitricum).

Kalium nitricum.

Salpetersaures Kalium (KNO_3. Molecular-Gew. = 101).

Farblose Krystalle oder Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, trocken und luftbeständig.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kalk, schwere Metalle etc.: 3 g geben mit 50 ccm Wasser eine neutrale Lösung, welche auf Zusatz von Ammon, oxalsaurem Ammon und Schwefelammon nicht verändert wird. Auch zeigt die wässerige, mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Veränderung.

Chlorid und Chlorat: Die wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Glüht man 1 g des Salpeters schwach, löst die geglühte Masse in Wasser (1 : 20) und fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so darf auf Zugabe von salpetersaurem Silber ebenfalls keine Veränderung eintreten.

Anmerkung. Bei der Prüfung des Natronsalpeters ist auch auf ein etwaiges Vorkommen von Brom und Jod Rücksicht zu nehmen.

Sulfat: Die Lösung von 3 g in 60 ccm Wasser darf auf Zugabe von Chlorbariumlösung auch nach mehrstündigem Stehen in der Wärme keine Veränderung zeigen.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure geschieht bei Kalisalpeter und auch bei Natronsalpeter zweckmässig durch Schmelzen des Salzes mit Kieselsäure, wobei sich die Salpetersäure verflüchtigt. Der Gewichtsverlust beim Schmelzen ist gleich der in Salpeter enthaltenen Menge Salpetersäure. Das Erhitzen darf bei nicht zu hoher Temperatur geschehen. Der Salpeter muss ferner vor der Untersuchung durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur vollständig entwässert werden. Die Methode ist in den Handbüchern der quantitativen chem. Analyse u. A. in Fresenius,

quant. chem. Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 516 beschrieben. Quantitative Bestimmungen des Chlornatriums im salpetersauren Kalium werden durch Titriren von ca. 10 g des Salzes mit Silbernitratlösung ausgeführt.

Bezüglich der Salpeterproben, welche bei der Untersuchung des zu technischen Zwecken (zu Schiesspulver) gebrauchten Salpeters angewendet werden, siehe u. A. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen S. 253.

Anwendung.

Der Kali- und auch der Natronsalpeter dienen als Oxydationsmittel. Sie werden zur Bestimmung des Schwefels und des Chlors in organischen Substanzen gebraucht und müssen daher vor Allem frei von Cl und S sein. Im Gange der gerichtlich-chemischen Analyse wird Salpeter (Natronsalpeter) zur Zerstörung etwaiger im H_2S-Niederschlage enthaltenen organischen Substanzen und auch sonstiger organischer Rückstände, sowie zur Zersetzung der in Schwefelammonium gelösten Metalle gebraucht. Der Salpeter muss daher auch absolut frei von metallischen Giften sein.

Bei der anorganischen Analyse dient der Salpeter (Natronsalpeter) zur Ueberführung des Schwefelzinns, Schwefelantimons und des Schwefelarsens in Oxyde und Säuren, ferner zum Nachweis des Mangans und des Chroms.

Handelssorten.

Dieselben unterscheiden sich hauptsächlich durch den Gehalt an Chlornatrium, und wird bei den gewöhnlichen Sorten Kalisalpeter des Handels meistens ein Maximalgehalt an Chlornatrium garantirt (z. B. $^1/_{10000}$ d. h. 10000 Th. Salpeter enthalten 1 Th. Na Cl = 0,01 %). Beim Natronsalpeter (Chilisalpeter) des Handels wird seitens des Fabrikanten der N-Gehalt garantirt. Der gewöhnliche Natronsalpeter ist ca. 94procentig, bisweilen zeigt er sich sehr feucht und stark chloridhaltig.

Natrium nitric. puriss.

Salpetersaures Natrium ($Na NO_3$ Molecular-Gew. = 85).

Dasselbe wird wie das Kalium nitric. geprüft. Weiteres siehe ebenfalls unter Kalium nitric.

Kalium nitros. puriss.

(und Argent. nitros.).

Kalium nitrosum.

Salpetrigsaures Kalium (KNO_2. Molecular-Gew. = 85).

Weisse oder sehr schwach gelblich gefärbte, sehr leicht zerfliessliche Stängelchen, welche ca. 90 Proc. KNO_2 enthalten.

Prüfung auf Verunreinigungen

Schwere Metalle: In der wässerigen Lösung 1 : 20 erzeugt Schwefelammonium keinen Niederschlag.

Anmerkung. Auf freies Alkali, Chlorid, Sulfat und Nitrat, welche Stoffe in geringer Menge immer zugegen sind, kann ebenfalls geprüft werden. Eine quantitative Bestimmung des KNO_2 macht indessen meistens die ausführliche qualitative Untersuchung überflüssig.

Quantitative Bestimmung.

Das KNO_2 wird maassanalytisch mit Normal-Chamäleonlösung bestimmt. Die Titerstellung der Chamäleonlösung geschieht mit salpetrigsaurem Silber (Herstellung desselben siehe unten).

Man titrirt in verdünnter Lösung (0,1 KNO_2 oder 0,15 $AgNO_2$ auf 200 ccm), säuert erst schwach und gegen das Ende der Reaction stärker mit Schwefelsäure an. Das Ausbleichen geschieht nicht so schnell wie bei Eisenoxydul, und das Nachbleichen bis zur bleibenden lichtrothen Farbe dauert oft $^1/_2$ Stunde (Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 240).

Anwendung.

Das Salz dient zur Bestimmung des Kobalts und zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen. Kaliumnitritlösung ist auch zur Bestimmung des Harnstoffs vorgeschlagen (Campani).

Handelssorten.

Ein 100proc. Präparat kommt meines Wissens nicht in den Handel und die Herstellung eines solchen erscheint sehr schwierig; leichter erhält man ein Präparat von 80—90 Procent und kann man diesen Gehalt für das Kalium nitrosum puriss. verlangen. Von

einigen Fabriken wird auch Kalium nitrosum puriss. verkauft, das kaum 70procentig ist. Ich bemerke diese Unterschiede besonders, weil meines Wissens in der betr. Literatur noch nicht darauf aufmerksam gemacht ist.

Argent. nitrosum puriss.

Salpetrigsaures Silber ($AgNO_2$. Molecular-Gew. = 153,59).

Gelbliche in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche durch Fällen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium mit einer Lösung von salpetersaurem Silber gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salz dient zur Titerstellung der Chamäleonlösung (siehe den vorigen Abschnitt).

Kalium oxalicum neutrale und Kalium tetraoxalicum.

Beide Präparate bestehen aus farblosen Krystallen. Die Untersuchung und Anwendung ist aus dem Abschnitte „Acid. oxalic. puriss.“ zu ersehen.

Kalium perchloricum.

Ueberchlorsaures Kalium ($KClO_4$. Molecular-Gew. = 138,5).

Farbloses, krystallinisches Pulver, welches in ca. 50 Th. Wasser löslich ist.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Diese Prüfung wird wie bei Kalium chloric. ausgeführt.

Quantitative Bestimmung.

Ueberchlorsaures Kalium wird nicht von Salzsäure zersetzt. Die quantitative Bestimmung der Ueberchlorsäure in den Salzen geschieht in der Regel aus dem Verluste und man bestimmt die Base. Auch aus der Menge des beim Glühen zurückbleibenden Chlorids und dessen Chlorgehalt lässt sich die Menge der Säure berechnen (Graham-Otto's Lehrbuch, I. Bd., S. 387), wenn das überchlorsaure Kalium nicht mit Chlorid verunreinigt war.

Anwendung.

Das Salz entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des chlorsauren Salzes, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und zähflüssig geworden ist; es wird durch Behandeln mit Wasser gereinigt. Man benützt es bisweilen bei der Elementaranalyse an Stelle des Kalium chloric.

Handelssorten.

Dieselben enthalten häufig Chlorkalium.

Kalium permanganicum pur.

Uebermangansaures Kalium ($KMnO_4$. Molecular-Gew. = 158).

Dunkelviolette, fast schwarze, metallglänzende und trockene Krystalle, welche sich leicht und vollständig in Wasser lösen. Die verdünnte wässerige Lösung ist neutral.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Sulfate und Chloride: 0,5 g des Salzes müssen, mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Bariumnitrat noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisirend getrübt wird (Ph. Germ. III).

Nitrate: Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so darf eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen (Pharm. Germ. III).

Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Ermittelung des $KMnO_4$ löst man 2 g des Präparates in vollständig reinem destillirten Wasser zu 1000 ccm. Ferner löst man 39,2 g reines Eisenoxydulammoniumsulfat (Eisendoppelsalz) zu 1000 ccm. Von letzterer Lösung werden 10 ccm abgemessen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, alsdann wird aus einer Bürette so lange von der Lösung des übermangansauren Kaliums zugetröpfelt bis bleibende Rothfärbung eintritt.

Berechnung: Die 10 ccm Eisendoppelsalzlösung enthalten

0,056 Fe, welche 0,0316 $KMnO_4$ entsprechen (Fe × 0,5643 ist gleich $KMnO_4$); es enthält daher die Menge der Lösung des übermangansauren Kaliums, welche bis zur beginnenden Rothfärbung verbraucht wurde, immer 0,0316 reines $KMnO_4$.

Dividirt man somit die Zahl 0,0316 mit der Menge des verbrauchten übermangansauren Kaliums, so ergiebt sich der Gehalt des untersuchten Präparates an reinem $KMnO_4$.

Anwendung.

Das übermangansaure Kalium ist ein wichtiges Oxydationsmittel, welches im Laboratorium sehr häufig verwendet wird. Es wird u. A. zu quantitativen Bestimmungen des Schwefels benutzt. Für diesen Zweck ist das schwefelsäurefreie Präparat nothwendig, welches in nachfolgendem Abschnitt beschrieben ist. Auch zur Herstellung von Normallösungen dürfte sich dieses ca. 100proc. Präparat sehr gut eignen.

Handelssorten.

Man unterscheidet im Handel das gross krystallisirte und das klein krystallisirte Präparat, welche beide so rein sind, dass sie den Anforderungen der Pharm. Germ. III. vollständig entsprechen. Ausserdem wird von reinen Präparaten noch das im nachfolgenden Kapitel beschriebene Kalium permanganic. puriss. für besondere analytische Zwecke in den Handel gebracht.

Auch ein rohes Präparat „Kali permanganic. crud.“, welches der Hauptsache nach aus mangansaurem Kali besteht, ist käuflich.

Kalium permanganic. puriss. ($KMnO_4$)

99—100 procentig, schwefelsäurefrei. Dunkelviolette, grosse Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: 3 g müssen, mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt, ein Filtrat geben, welches mit einigen Tropfen Essigsäure und Chlorbarium versetzt, nach mehreren Stunden keine Schwefelsäurereaction zeigt.

Chlorid und Nitrat: Wie bei Kali permanganic. pur.

Quantitative Bestimmung.

Siehe unter „Kali permanganic. pur.“ (S. 160.)

Kalium rhodanatum puriss. cryst.

Rhodankalium (CNSK Molekular-Gew. = 97,1).

Weisse Krystalle, klar löslich in Wasser und in warmem, absolutem Alkohol (1 : 10).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsaures Salz: Die wässerige Lösung (1 : 20) zeigt auf Zusatz von Chlorbarium innerhalb 5 Minuten keine Veränderung.

Eisen: Die Lösung (1 : 20) bleibt nach Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure [1 ccm H Cl (1,19) + 10 ccm Wasser] vollständig farblos.

Sonstige schwere Metalle: Die Lösung (1 : 20) zeigt auf Zusatz von Schwefelammonium weder einen Niederschlag, noch eine braune Färbung.

Quantitative Bestimmung und Anwendung etc.

siehe unter Ammonium rhodanat. (S. 71.)

Handelssorten.

Rhodankalium ist in verschiedenen Qualitäten im Handel. Auch im reinsten Präparate des Handels fand ich häufig Spuren von Eisen und Blei. Für die Analyse muss ein Rhodankalium verlangt werden, welches schön weiss und absolut frei von genannten Verunreinigungen ist.

Kalium stibicum pur.

Pyroantimonsaures Kalium ($K_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$. Molecular-Gew. = 540,2).

Körnig krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches, weisses Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salpetersäure etc.: Die Lösung des Salzes ist ohne Einwirkung auf Lackmuspapier. Nach dem Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure und Ueberschichten mit Eisenvitriollösung darf sich keine braune Zone zeigen.

Die frisch bereitete Lösung muss mit Chlornatrium einen krystallinischen Niederschlag liefern, sie darf aber mit Chlorkalium und mit Chlorammonium keine Niederschläge geben.

Quantitative Bestimmung.

Man löst das Salz in Salzsäure, fügt Weinsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und fällt aus der verdünnten Flüssigkeit das Antimon mit Schwefelwasserstoff. Ueber die Ausführung dieser Fällung siehe die Anleitungen zur quantitativen Analyse u. A.: Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl., *1*, S. 354. Das Filtrat von Schwefelantimon wird eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Salzsäure neutralisirt und nun das Kalium in üblicher Weise mit Platinchlorid bestimmt.

Anwendung.

Die Lösung des Kaliumpyroantimoniats dient als Reagens auf Natronsalze, wobei jedoch grosse Vorsicht erforderlich ist. Die zu prüfenden Lösungen dürfen nicht sauer sein, sondern sollen neutrale oder schwach alkalische Reaction zeigen. Die Natronsalzlösung darf ferner nicht zu verdünnt sein und es dürfen keine anderen Basen als Natron und Kali zugegen sein.

Die Auflösung soll unmittelbar vor dem Gebrauch stattfinden und zwar durch Kochen des Salzes mit Wasser und Abfiltriren des ungelöst bleibenden Salztheiles. Das Präparat ist in 90 Th. heissem und in 250 Th. kaltem Wasser löslich.

Handelssorten.

Meistens sind die Handelssorten stark salpeterhaltig.

Kalium sulfuratum.

Siehe unter Natrium sulfuratum. (S. 209 und 210.)

Kalium sulfuricum. puriss.

Schwefelsaures Kalium (K_2SO_4. Molecular-Gew. = 174).

Weisse, harte Krystalle, welche mit Wasser eine klare Lösung geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Chlorid, Metalle etc.: Die wässerige Lösung (1 : 20) soll neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch

Ammoniumoxalat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. (Pharm. Germ. III.)

Natrium: Am Platindrahte erhitzt, darf Kaliumsulfat die Flamme höchstens vorübergehend gelb färben.

Quantitative Bestimmung

wie bei Kalium bisulfuric. (S. 137.)

Anwendung.

Das Salz dient bisweilen zur Fällung des Bariums.

Handelssorten.

Neben dem reinen Salze finden sich im Handel die Präparate für technische Zwecke. Dieselben enthalten oft schwefelsaures Natrium, freie Säure, Chlorkalium und Arsen. Ueber die Untersuchung der technischen Sorten siehe u. A. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen, 2 Aufl. S. 234.

Kieffer's Reagens.

Siehe Seite 111.

Lackmoid.

Siehe Seite 102.

Lackmus (Papier, Tinctur und Farbstoff).

Siehe Seite 99 und 100.

Liquor Ammon. caustic. pur.

Ammoniak (NH_3 + aq. Molecular-Gew. = 17).

Farblose, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,925.

Enthält 20 % NH_3.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Pyridin und Chlorid: 10 ccm mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, bleiben beim Uebersättigen mit Salpetersäure farblos, und diese Flüssigkeit zeigt nach Zusatz von salpetersaurem Silber keine Veränderung.

Anmerkung. In der Literatur ist mehrfach auf einen Gehalt des reinen Salmiakgeistes an Pyridin und Pyrrol hingewiesen; ich selbst habe in Mustern verschiedener Bezugsquellen diese Verunreinigungen, welche entschieden zu beanstanden sind, häufig gefunden.

Flüchtig: 15 g Salmiakgeist hinterlassen beim Verdunsten auf dem Wasserbade im Porzellanschälchen höchstens geringe Spuren von Rückstand.

Anmerkung. Spuren von Rückstand habe ich fast immer beim Verdunsten von conc. reinen Salmiakgeist gefunden; dieselben kommen wahrscheinlich aus den Aufbewahrungsgefässen.

Metalle: 5 ccm werden mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelammon versetzt, wodurch keine Veränderung eintritt.

Anmerkung. Es ist mir Liquor Ammon. caustic. pur. zu Händen gekommen, der stark zinkhaltig war. Stieren berichtet in seinem Buch über einen kupferhaltigen Salmiakgeist. Auch trüber Salmiakgeist kommt bisweilen im Handel vor.

Schwefelsäure: 10 ccm werden mit verdünnter Essigsäure übersättigt und Chlorbarium zugegeben; es zeigt sich nach längerem Stehen keine Veränderung.

Kohlensäure: 10 ccm werden mit 10 ccm Wasser und 40 ccm Kalkwasser vermischt, wodurch keine Trübung entsteht.

Quantitative Bestimmung.

Man ermittelt den Gehalt an NH_3 aus dem spec. Gew. nach folgenden neueren Angaben, welche der Pharm. Ztg. 1889, S. 314 entnommen sind.

Für die genaueste Tabelle, welche den Gehalt einer Ammoniaklösung aus dem specifischen Gewicht ermitteln lässt, galt bisher die Tabelle von Carius. Indessen erklärte sie schon Messel 1882 für ungenau und nach neueren Untersuchungen von H. Grüneberg, sowie von Lunge und Wiesnick (Ztschr. f. ang. Chemie, Heft 7) kann über die Ungenauigkeit der Carius'schen Zahlen kein Zweifel mehr sein, da jetzt übereinstimmende Angaben von Wachsmuth, Grüneberg und Lunge-Wiesnick vorliegen. Die letzteren geben nachfolgende Tabelle, deren Genauigkeit bei den höheren Concentrationen $\pm$ 0,12 %, bei den niederen $\pm$ 0,25 % geschätzt wird.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° nach Lunge und Wiesnick

Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 l enthält NH_3 bei 15°	Correction des spec. Gew. für ± 1°	Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 l enthält NH_3 bei 15°	Correction des spec. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Zum Gebrauche dieser Tabelle muss man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Correctionsziffern, welche die hinzuzufügende oder abzuziehende Zahl direct angeben, auf 15° bringen. Doch darf die Beobachtungstemperatur nicht erheblich unter oder über 15° sein, weil sonst die Ausdehnungscoefficienten vermuthlich andere sein werden.

Beispiel: Hat man bei 13° das specifische Gewicht = 0,900 gefunden, so muss man für 15° dasselbe um $2 \times 0{,}00057$, also um

0,001 niedriger, d. h. als 0,899 ansetzen, wodurch der Ammoniakgehalt sich um $^1/_3$ % höher berechnet.

Anwendung.

Das Ammoniak (Salmiakgeist) findet als Fällungs-, Trennungs- und Sättigungsmittel sowohl in der quantitativen, als auch in der qualitativen Analyse vielfache Anwendung. Es muss in jeder Hinsicht den oben beschriebenen Anforderungen entsprechen.

Handelssorten.

Neben dem reinen Salmiakgeist findet sich im Handel der Salmiakgeist für technische Zwecke. Beide Qualitäten sind zu den verschiedensten Stärken mit bestimmter Garantie für das spec. Gew. käuflich. Auch wasserfreies Ammoniak (NH_3) kommt in den Handel.

Ueber die Verunreinigungen des Salmiakgeistes siehe oben die Anmerkungen.

Liquor Ammon. hydrosulfurat.

Schwefelammoniumlösung (NH_4SH + aq.
Molecular-Gew. = 51).

Farblose oder nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Das Schwefelammonium entwickelt mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff, wobei sich *kein gefärbter Niederschlag* abscheidet.

Flüchtig: 10 g sind in der Hitze vollständig flüchtig.

Kohlensaures und freies Ammon: Durch Zusatz von Kalk und Magnesiasalz tritt auch nach dem Erwärmen keine Fällung ein.

Quantitative Bestimmung.

Man bestimmt den Schwefelwasserstoff im Schwefelammonium durch Titration mit Chamäleon. Die Methode ist in den Lehrbüchern der Titrirmethode u. A. in Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl., S. 246 beschrieben. Siehe auch Natrium sulfurat.

Anwendung.

Das Schwefelammonium ist ein wichtiges Gruppenreagens. In der gerichtlich chemischen Analyse wird es beim Nachweis der Blausäure gebraucht.

Handelssorten.

Das Reagens muss, wenn es von der Fabrik verlangt wird, vor der Abgabe frisch hergestellt werden. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Schwefelammonium stark gelb, indem sich zweifach Schwefelammonium und Ammoniumthiosulfat bildet.

Otto (Ausmittelung der Gifte) warnt vor der Anwendung eines zu alten Schwefelammoniums bei Untersuchung auf Blausäure, weil dasselbe oft beträchtliche Mengen von Unterschwefligsäuresalz enthält. Wird gelbes Schwefelammonium gebraucht, so soll es vor dem Versuche durch Auflösen von wenig Schwefel in dem farblosen oder schwach gefärbten Präparate dargestellt werden.

Ueber Schwefelammonium und Ammoniumsulfhydrat siehe auch den Abschnitt „Natrium sulfuratum". (S. 209.)

Liquor Kali caustic. pur.

Reine Kalilauge (KOH + aq.)

Wasserhelle, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,30. Enthält ca. 33 Procent KOH.

Die Untersuchung wird wie bei Kalium hydric. alcohol. depurat. ausgeführt.

Liquor Natri caustic. crud. N-frei.

Natronlauge (Na OH + aq.)

Wasserhelle oder schwach gelbliche, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,30. Enthält ca. 25 Procent NaOH.

Die Prüfung auf Salpetersäure wird wie bei Kalium hydric. puriss. ausgeführt.

Liquor Natri caust. pur. N-frei.

Reine Natronlauge. (Na OH + aq.)

Wasserhelle, klare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,30. Enthält ca. 27 Procent NaOH.

Die Untersuchung wird wie bei Natrium hydric. alcohol. dep. ausgeführt.

Magnesium carbonic.

Kohlensaures Magnesium ($MgCO_3$. Molecular-Gew. = 84)*).

Weisses, leichtes Pulver oder weisse, leichte, lose zusammenhängende Masse.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Eisen, Alkalisalze etc.: In verdünnter Salzsäure löst sich kohlensaure Magnesia farblos; mit Wasser gekocht, giebt sie ein Filtrat, welches beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterlässt.

Anmerkung. Eisen- und manganhaltige Präparate geben mit Salzsäure eine gefärbte Lösung. Ungelöst bleiben Schmutz, Silicate, Kieselsäure.

Werden (nach Hager) 5 g kohlensaures Magnesium mit 40,0 destillirtem Wasser gemischt, bis zum Aufwallen aufgekocht und kochendheiss auf ein Filter gebracht, so ergiebt sich ein Filtrat, von welchem 20 g nach Verdunsten nicht über 0,015 Rückstand hinterlassen dürfen. Ein stärkerer Rückstand weist auf eine Verunreinigung mit Alkalisalzen hin.

Metalle, Thonerde, Kalk, Schwefelsäure, Chlor: Die mit verdünnter Essigsäure hergestellte Lösung (1 : 50) muss klar sein und darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Die essigsaure Lösung (1 : 50) darf sich ferner, nachdem sie aufgekocht ist, auf Zusatz von Ammon und oxalsaurem Ammonium innerhalb mehrerer Minuten höchstens sehr schwach trüben, auch darf sie durch Bariumnitratlösung und nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nur sehr wenig getrübt werden.

Anwendung.

Das kohlensaure Magnesium dient zur Herstellung der Magnesiumsalze.

---

*) Die Art der Magnesiumsalze, aus welchen die Fällung geschieht, sowie die Art der Fällungsmittel, Temperatur bei der Fällung und beim Trocknen der Niederschläge wirken mehr oder weniger verändernd auf die Zusammensetzung, so dass die officinelle Magnesia carb. nicht Anspruch auf eine vollständig constante chemische Verbindung machen kann. (Hager, Commentar zur Pharm. Germ. II.)

Handelssorten.

Das officinelle Magnesium carbonic. ist die sogenannte leichte Sorte. In England wird auch ein schweres Magnesiumcarbonat in den Handel gebracht, welches durch Fällung kalter Magnesiumsulfatlösung hergestellt wird und etwa 3 mal so schwer ist wie Magnesium carbonic. leviss.

Der Gehalt der Magnesia carb. des Handels an Magnesiumoxyd beträgt nach Hager durchschnittlich 40 Proc., der Kohlensäuregehalt 35 Proc., der Wassergehalt 25 Proc. Kalkerde wurde in der Handelswaare 1,25 bis 2,15 Proc. gefunden, Eisenoxyd ca. 0,25 Proc.

Magnesium chloratum puriss.

Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6\,H_2O$. Molecular-Gew. = 203,3).

Weisse, zerfliessliche Krystalle.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit: 2 g lösen sich klar in 10 ccm Alcohol absolut.

Phosphorsäure (auch Arsensäure): 3 g werden in 20 ccm Wasser gelöst, Chlorammonium und Ammon im Ueberschuss zugegeben, alsdann die Flüssigkeit längere Zeit bei Seite gestellt; es zeigt sich hierbei kein Niederschlag und keine Trübung.

Metalle, Kalk etc.: Die wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Die mit der genügenden Menge Chlorammonium versetzte wässerige Lösung (1 : 20) darf nach Zusatz von Ammon, oxalsaurem Ammon und Schwefelammonium keine Trübung zeigen.

Quantitative Bestimmung.

Man bestimmt die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia und versetzt zu diesem Zwecke die Lösung des Salzes mit Salmiak und Ammon im Ueberschusse, giebt zu der klaren Flüssigkeit eine Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschusse und lässt längere Zeit stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Etwa vorhandener Kalk wäre vor der Bestimmung des Magnesiums mit oxalsaurem Ammon unter Zusatz von Chlorammon abzuscheiden. Das Chlor bestimmt man als Chlorsilber durch Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurem Silber.

Anwendung.

Das Salz dient wie die schwefelsaure Magnesia zur Herstellung der Magnesiamischung. (Siehe unter Ammonium chloratum.) Es wird auch zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht.

Handelssorten.

Neben Magnesium chlorat. puriss. findet sich im Handel Magnesium chlorat. pur. und Magnesium chlorat. crud., welch letzteres bei der Stassfurter Industrie in grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen wird und in der Technik zur Verwendung kommt. Das **rohe Chlormagnesium** ist meist stark schwefelsäure- und natronhaltig, weshalb sich dieses Salz in Alkohol nicht vollständig löst. Auch das Magnesium chlorat. pur. enthält fast immer noch geringe Mengen Natronsalz. Auch Bromsalze können im Chlormagnesium zugegen sein.

Magnesium oxydatum. pur.

Magnesiumoxyd (Gebrannte Magnesia) (Mg O. Molecular-Gew. = 40).

Leichtes, weisses, feines Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kohlensäure: Eine Messerspitze voll Magnesium oxydat. wird mit einigen ccm Wasser erwärmt. Diese Mischung giesst man in einige ccm verdünnte Essigsäure; die Auflösung muss ohne Aufbrausen stattfinden, es dürfen sich nur vereinzelte Gasbläschen zeigen.

Metalle etc.: Prüfung wie bei Magnesium carbonic.

Quantitative Bestimmung.

Man löst in Salzsäure und verfährt wie bei Magnesium chlorat. angegeben.

Anwendung.

Das Präparat wird bei der Eisenanalyse gebraucht (siehe auch den nachfolgenden Abschnitt über Magnesium oxydat., schwefelsäurefrei). Es findet auch bei Ammoniakbestimmungen Verwendung.

Handelssorten.

Bisweilen enthalten dieselben noch reichlich Kohlensäure, auch starken Schwefelsäuregehalt und Kalkgehalt findet man häufig in den Handelssorten. Für besondere analytische Zwecke wird noch folgendes Magnes. oxydat. in den Handel gebracht:

Magnesium oxydat., schwefelsäurefrei [Mg O].

Weisses Pulver, das mit verdünnter Säure nur Spuren von Kohlensäure entwickelt.

Prüfung auf Schwefelsäure: 3 g werden mit wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf ca. 100 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und Chlorbarium zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Anmerkung. Magnesium carbonic. und Magnesium oxydat. enthalten immer etwas Schwefelsäure. Die schwefelsäurefreie Magnesia usta war daher für besondere Zwecke (Eisenuntersuchungen), wo absolute Abwesenheit der Schwefelsäure erforderlich ist, herzustellen.

Magnesium sulfuric. puriss.

Schwefelsaures Magnesium ($Mg SO_4 + 7 H_2 O$. Molecular-Gew. = 246).

Kleine farblose Krystalle, welche mit Wasser eine neutrale Lösung geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Phosphorsäure, Arsensäure, Metalle etc.: Prüfung wie bei Magnes. chlorat.

Anmerkung. Auf Arsen kann man auch im Marsh'schen Apparate prüfen oder nach der Pharm. Germ. III, welche folgende Anforderung stellt: „Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten."

Chlor: Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch Silbernitratlösung nicht verändert.

Natriumsalz: Das Salz darf, am Platindraht erhitzt, die Flamme nicht andauernd gelb färben.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Magnesiums siehe unter Magnesium chlorat. Die Schwefelsäure bestimmt man mit Chlorbarium als schwefelsaures Barium.

Anwendung

wie bei Magnesium chloratum.

Handelssorten.

Dieselben sind oft stark chloridhaltig. Auch mit Arsengehalt wird Magnesium sulfuric. nicht selten im Handel angetroffen.

Das **rohe schwefelsaure Magnesium** ist gewöhnlich grau statt weiss und enthält verschiedene Verunreinigungen, welche sich durch die oben angegebene Prüfungsvorschrift erkennen lassen. Verwechselungen von schwefelsaurem Magnesium mit Glaubersalz erkennt man leicht durch Zugabe von phosphorsaurem Natrium; die wässerige Lösung des schwefelsauren Magnesiums giebt mit Natriumphosphatlösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Eine etwaige Verwechselung mit Zinksulfat zeigt sich bei der Prüfung auf Metalle mit Schwefelammonium (siehe oben).

Manganum chlorat. cryst. pur.

Manganchlorür ($MnCl_2 + 4\,H_2O$. Molecular-Gew. = 198).

Röthliche, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung ist klar.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung (1 : 20) zeigt auf Zusatz von Chlorbariumlösung keine Veränderung.

Eisen, andere Metalle etc.: Prüfung wie bei Mangan. sulfuric.

Quantitative Bestimmung und Anwendung.

Siehe bei Mangan. sulfuric.

Handelssorten.

Wie beim Mangan. sulfuric. kommt auch hier ein **rohes Präparat** in den Handel, welches in grösseren Mengen aus den Rückständen von der Chlorbereitung gewonnen wird. Dasselbe zeigt gewöhnlich starken Gehalt an Schwefelsäure, Kalk, Eisen und auch Arsen. Auch ein Mangan. chlorat. fusum pur. findet sich im Handel.

Manganum hyperoxydatum.

Mangansuperoxyd (Braunstein) (MnO_2. Molecular-Gew. = 87).

Stahlgraue, metallisch glänzende Stücke von schwarzem oder grauschwarzem Strich. Der gute Braunstein liefert ein stahlgraues Pulver und enthält ca. 90 Proc. MnO_2.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Man ermittelt den Werth des Braunsteins durch die quantitative Analyse.

Quantitative Bestimmung.

Der Braunstein wird in der Technik in grossen Mengen zur Chlor- und Chlorkalkbereitung gebraucht. Er dient bei der Analyse zur Chlorentwickelung und zur Sauerstoffentwickelung. Der Werth des Braunsteins hängt daher in erster Linie von seinem Gehalt an MnO_2 ab.

Zur quantitativen Ermittelung des MnO_2-Gehaltes sind verschiedene zuverlässige Methoden vorgeschlagen, so die Methoden von Bunsen, von Fresenius und Will und von Lunge.

Die letztere Methode ist besonders zweckmässig und wurde daher von dem Verein deutscher Sodafabrikanten als allgemein giltige angenommen*). Man verfährt nach Lunge wie folgt: Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsen'schem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben, setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm conc. reiner Schwefelsäure in 1 l Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (15,820 g chemisch reines Permanganat im Liter) an demselben Tage genau ermittelt worden ist (man verdünnt hierbei die zu prüfende saure Eisenlösung mit dem 4—8fachen Volumen destillirten Wassers), verschliesst den Kolben mit seinem Ventilkork und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während

*) Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen (Berlin bei Springer 1888) S. 218.

des Erkaltens muss das Ventil gut schliessen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jeder Cubikcentimeter 0,02175 g oder 2 % MnO_2.

In der Technik wird neben der MnO_2-Bestimmung häufig auch noch die Bestimmung eines etwaigen Kohlensäuregehaltes, der Feuchtigkeit und der zur Zersetzung des Braunsteins nothwendigen Menge Salzsäure vorgenommen.

Näheres hierüber vergl. Böckmann l. c. oder Lunge's Taschenbuch 1883, S. 126.

Anwendung.

Siehe unter Quantitative Bestimmung.

Handelssorten.

Dieselben sind in ihrem Gehalte an MnO_2 und an Gangart sehr verschieden. Manche Braunsteinsorten des Handels enthalten nur 30 % MnO_2.

Hochprocentiger Braunstein z. B. guter Pyrolusit ist schon an der stahlgrauen Farbe, besonders seines Pulvers, zu erkennen. Geringe Braunsteine geben ein mehr braunes oder rothbraunes Pulver.

Manganum metaphosphor.

Siehe S. 36.

Manganum sulfuricum puriss. cryst.

Schwefelsaures Manganoxydul ($MnSO_4 + 4H_2O$. Molecular-Gew. = 223,2).

Rosenfarbene, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung (1 = 20) ist neutral oder nur schwach sauer und klar.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Eisen, andere Metalle etc.: Die wässerige Lösung (1 : 20) mit einigen Tropfen Salzsäure und Chlorwasser erhitzt, darf nach dem

Erkalten weder auf Zusatz von Kaliumsulfocyanid sich roth färben, noch durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

Fällt man aus der Lösung von 3 g schwefelsaurem Mangan das Mangan mit Ammoniumcarbonat, so darf das Filtrat abgedampft und erhitzt keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Die aus gleichen Theilen des Salzes und Natriumacetat in der 10fachen Menge Wasser und einigen Tropfen Essigsäure bewirkte Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden (Vorschriften der Pharm. Germ. II).

Chlor: Die wässerige Lösung (1 = 30) wird durch Silbernitratlösung nicht verändert.

Quantitative Bestimmung.

Man fällt das Mangan aus der verdünnten wässerigen, mit etwas Salmiak versetzten, mit Ammon neutralisirten und kochend heissen Lösung mit Schwefelammonium im Ueberschusse und lässt einige Zeit stehen. Der Niederschlag von Schwefelmangan wird alsdann mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt ist, rasch ausgewaschen. Unter Zusatz von Schwefel glüht man das getrocknete Schwefelmangan im Wasserstoffstrome und wägt es als Mangansulfür. Auf vorstehende Weise wird das Mangan zugleich von etwa vorhandenen alkalischen Erden getrennt. Das anzuwendende Schwefelammon muss aber frei von kohlensaurem Ammon sein. Der Nachweis bzw. die Trennung des Mangans von anderen Metallen ergiebt sich aus der angegebenen Prüfung auf Verunreinigungen.

Anwendung.

Reines, eisenfreies, schwefelsaures Manganoxydul wird zu Sauerstoffbestimmungen im Wasser verwendet. (Chem.-Ztg. 1889, S. 1188, S. 1337 u. S. 1340.) Es dient ferner zur quantitativen Bestimmung der Borsäure nach E. F. Smith.

Handelssorten.

Neben dem reinen Präparate, das auch im entwässerten Zustande als $\mathbf{MnSO_4 + H_2O}$ käuflich ist, findet sich im Handel das **Manganum sulfuric. crud.**, welches bisweilen starken Eisen- und Chlorgehalt zeigt, ferner noch sonstige Verunreinigungen enthält.

Der Krystallwassergehalt des Mangan. sulfuric. ist verschieden je nach der Temperatur, bei welcher die Krystalle gewonnen werden; zwischen 20 und 30° krystallisirt das Salz mit 4 Mol. H_2O.

Metadiamidobenzol.

Siehe Seite 39.

Methylenblau.

Siehe Seite 77. Anwendung bei Untersuchungen auf Tuberkelbacillen siehe Chemiker-Ztg. 1890. No. 101.

Methylorange.

Siehe Seite 102.

Methylparaphenylendiamin.

Siehe Seite 39.

Methylviolett.

Siehe Seite 77.

Millon's Reagens.

Siehe unter Hydrarg. oxydat. Seite 127.

Naphtolum (α) recryst. alb.

Alpha-Naphtol ($C_{10}H_7OH$. Molecular-Gew. = 144).

Farblose Krystalle, welche bei 94° C. schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: 1 g hinterlässt beim Erhitzen keinen Rückstand.

Sonstige Verunreinigungen: Die Krystalle des reinen Naphtols sind farblos und besitzen den oben genannten Schmelzpunkt.

Quantitative Bestimmung.

Aus der Schmelzpunktsbestimmung und den oben beschriebenen Eigenschaften ergiebt sich die Reinheit des Präparates.

Anwendung.

Das α-Naphtol findet Verwendung zu Molisch's Zuckerreaction (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 258, 369 u. 402).

Handelssorten.

Neben dem Naphtol. recryst. albiss., welches farblose Nadeln darstellt, findet sich im Handel das **technische Product**, das aus geschmolzenen, krystallinischen Massen besteht und immer β-Naphtol enthält.

Natrium (metallic.).

Natrium (Na. Atom-Gew. = 23).

Silberweisses Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Fremde Metalle: Die Lösung von Natriumhydroxyd, welche durch Zusammenbringen des Metalles mit Wasser erhalten wird, soll auf Zugabe von Schwefelammonium unverändert bleiben.

Auch wenn die aus dem Metalle hergestellte Lauge mit Salzsäure übersättigt und diese saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird, darf sich keine Abscheidung von fremden Metallen zeigen.

Anmerkung. Bei der Auflösung des käuflichen Natriums in Wasser bekommt man oft eine etwas trübe Lösung in Folge von Spuren von Verunreinigungen, welche das Metall enthält. Für die analytische Verwendung zu Reductionen sind diese geringen Verunreinigungen nebensächlich.

Auf etwaige störende Verunreinigungen mit Schwefel oder Arsen könnte durch Untersuchung des aus dem Na und H_2O entwickelten H mit Bleipapier und Silberpapier leicht geprüft werden (siehe unter Aluminium), doch werden diese Verunreinigungen im Natrium selten zugegen sein. N-Verbindungen im Na würden sich am Ammongeruche beim Erwärmen der Natronlauge zeigen.

Quantitative Bestimmung.

Die Reinheit des Metalles ergiebt sich aus dem Aussehen und der oben vorgeschriebenen Prüfung auf fremde Metalle. Die quantitative Bestimmung kann durch Auflösen in Wasser und Titriren des entstandenen Natronhydrats ausgeführt werden.

Anwendung.

In der Analyse dient das Natrium häufig zur Reduction resp. zur Entwickelung von Wasserstoff in statu nascendi, u. A. zum Nachweis der schwefligen Säure, der Salpetersäure und des Arsens. Man verwendet für diese Zwecke hauptsächlich das **Natriumamalgam,** eine graue, trockene Substanz, welche ca. 2 % Natrium metallic. enthält und in Wasser eine ruhige, gleichmässige Ausgabe von Wasserstoff veranlasst.

Handelssorten.

Das Natrium wird in Stangen, Stücken oder Würfeln in den Handel gebracht.

Natrium aceticum puriss.

Essigsaures Natrium ($C_2H_3O_2Na + 3\,H_2O$. Molecular-Gew. = 136).

Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Krystalle, welche mit 1 Th. Wasser eine, rothes Lackmuspapier bläuende, dagegen Phenolphtaleïnlösung nicht röthende Lösung geben und sich in 23 Th. kaltem, sowie in 1 Th. siedendem Weingeist lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Metalle, Schwefelsäure, Kalk, Chlor und Eisen: Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Bariumnitrat-, noch durch Ammoniumoxalat-, noch, nach Zusatz einer gleichen Menge Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure, durch Silbernitratlösung verändert werden. 20 ccm derselben wässerigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanatlösung nicht verändert werden. (Vorschrift der Pharm. Germ. III.)

Quantitative Bestimmung.

Zur genauen Bestimmung der Essigsäure in den Acetaten benützt man am besten die Methode von Fresenius (Fresenius, quant. Analyse), welche Destillation mit Phosphorsäure und Titration des Destillates vorschreibt. G. Neumann beschreibt (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 24) für diese Destillation einen zweckmässigen Apparat. Auch Harcourt Phillips (Chemical News 1886,

53, S. 181) hält die Methode der Destillation mit Phosphorsäure für sehr genau und für geeigneter zur Untersuchung von essigsaurem Kalk als die sogenannte „Glaubersalzprobe“ (die „Englische Handelsprobe“). Nach dieser wird der essigsaure Kalk durch Zusatz von Natriumsulfat in Natriumacetat umgewandelt, welch letzteres durch Glühen in kohlensaures Natrium verwandelt und maassanalytisch bestimmt wird.

Es sind zur Untersuchung der Essigsäure in Acetaten (die bekanntlich in der Technik vielfach Verwendung finden) noch mehrere einfache, rasch ausführbare Methoden für die Fabrikcontrole vorgeschlagen, so die Bestimmung mittelst directer Titration von A. Sonnenschein, welche darauf beruht, dass Methylanilinorange durch Essigsäure nicht verändert, durch Mineralsäuren aber roth gefärbt wird. (Chem.-Ztg. 1887, S. 591.)

Anwendung.

Das essigsaure Natrium dient in der Analyse zur Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde, und wird bei der Titration der Phosphorsäure mit Uranlösung benützt. Essigsaures Natrium ist ferner ein wichtiges qualitatives Reagens für Narcotin, Papaverin und Narceïn, auch dient es zur quantitativen Bestimmung und zur Trennung der wichtigsten Opium-Alkaloïde. (Plugge, Arch. d. Pharm. 1887. S. 343.)

Handelssorten.

Neben dem Natrium acetic. puriss. findet sich im Handel das sogenannte **Rothsalz**, welches meistens ziemlich rein ist, ferner das geschmolzene, **rohe, essigsaure Natrium**. Letzteres enthält oft Kohle und Soda; Sonnenschein (l. c.) fand bei Analysen von 2 Proben 91 und 95 Proc. CH_3COONa.

Natrium biboracicum pur.

Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Molecular-Gew. = 383).

Harte, weisse Krystalle, welche sich in 17 Theilen kaltem Wasser und in 0,5 Theilen siedendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung ist klar, reagirt schwach alkalisch und färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumapapier braun.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Metalle und Erden: Die wässerige Lösung (1 = 30) zeigt nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser in der Wärme keine Veränderung. Auch wenn diese mit Schwefelwasserstoff versetzte Lösung mit kohlensaurem Natrium im Ueberschusse versetzt wird, darf sich keine Abscheidung zeigen.

Carbonat, Sulfat und Chlorid: Die wässerige Lösung (1 = 30) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche kein Aufbrausen veranlassen darf, weder durch Bariumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisirend getrübt werden.

Quantitative Bestimmung.

Den Gehalt der Handelspräparate an Borax kann man auf alkalimetrischem Wege bestimmen, sobald sie keine freien oder kohlensauren Alkalien enthalten. Wenn man nämlich zu einer Boraxlösung gerade so viel Schwefelsäure hinzufügt als erforderlich ist, die Borsäure frei zu machen, so ertheilt die Lösung der Lackmustinctur eine weinrothe Farbe*), die sich aber in Zwiebelroth umändert, sobald die Schwefelsäure im geringsten Ueberschusse vorhanden ist. 1 Mol. Borax (383) erfordert 1 Mol. Schwefelsäure (98) zur Zersetzung. Die Ausführung dieser Methode ist u. A. näher beschrieben in Muspratt's Handbuch der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 1, S. 1998.

In demselben Werke ist auch eine zweckmässige Methode zur directen Bestimmung der Borsäure nach Rosenbladt beschrieben, wonach die Borsäure in Borsäure-Methyläther verwandelt wird, welchen man durch Destillation abscheidet, um schliesslich durch Zerlegung des Aethers die Borsäure in wägbarer Form zu erhalten.

Anwendung.

Der Borax ist ein wichtiges Löthrohrreagens. Man entwässert ihn zu diesem Gebrauch durch gelindes Erhitzen in einem Platintiegel, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht. (Natr. biboracic. ust.) Er dient auch als Flussmittel bei Schmelzen.

Handelssorten.

Der officinelle Borax (raffinirter Borax) ist der prismatische Borax mit 10 Mol. Krystallwasser. Für technische Zwecke kommt

*) C. Schwarz titrirt Borate mit Salzsäure unter Anwendung von Congoroth als Indicator (Pharm. Ztg. 1888, S. 34).

auch der sehr harte oktaëdrische Borax mit weniger Krystallwasser (5 Mol.) in den Handel. Entwässerter (calcinirter) Borax, **Natrium biboracic. ustum** (siehe unter Anwendung), und Boraxglas, **Natrium biboracic. fusum,** finden sich im Handel und werden für analytische Zwecke gebraucht. Beide sind wasserfreies Salz, $Na_2B_4O_7$, sie nehmen beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit auf, wodurch das Glas trübe wird.

Der raffinirte Borax des Handels ist meistens rein, wie schon sein Aeusseres zu erkennen giebt. Phosphorsaures Natron soll im englischen Borax bis zu 20 Proc. vorkommen (Böckmann). Diese Verunreinigung, welche durch molybdänsaures Ammoniak nachzuweisen wäre, hat Verf. indessen noch nicht angetroffen.

Natrium bicarbonic. puriss.

Doppelt kohlensaures Natrium ($NaHCO_3$. Molecular-Gew. = 84).

Weisse Krystallkrusten oder krystallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmack, in ca. 12 Theilen Wasser klar löslich. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch das Salz gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend roth gefärbt erscheinen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwere Metalle, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure: Unter Anwendung von je 1 bis 2 g Natr. bicarbonic. in entsprechender Lösung prüft man auf genannte Verunreinigungen, wie bei Natr. carbonic. chem. pur. angegeben ist. (S. 190.)

Ammoniak: Erhitzt man das Natriumbicarbonat im Reagensglase, so darf sich kein Ammoniakgeruch entwickeln; auch feuchtes Curcumapapier darf die entweichenden Dämpfe nicht braun färben.

Chlor, Thiosulfat, Arsen: Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 50) darf mit Silbernitrat höchstens eine sehr schwache weisse opalisirende Trübung geben.

Monocarbonat: Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln erhaltene Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 ccm Wasser darf, auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïnlösung, nicht sofort geröthet werden; jedenfalls soll eine etwa ent-

stehende schwache Röthung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwinden.

Anmerkung. Ueber die Prüfung von Natrium bicarbonic. ist in den letzten Jahren viel gearbeitet worden. Besonders liegt eine diesbezügliche ausführliche Arbeit der Pharm.-Commission des deutschen Apotheker-Vereins vor (Arch. d. Pharm. 1887, S. 293), aus welcher ich in Nachstehendem das Wichtigste mittheilen will: Die Prüfung der Natriumsalze auf Kalium geschieht mittelst der Flammenfärbung, und zwar mit der Forderung, dass die durch das Salz gefärbte gelbe Flamme durch ein blaues Glas betrachtet nicht dauernd roth gefärbt werden darf. Diese Prüfungsweise ist eine ziemlich scharfe, indem schon Bruchtheile von 1 Proc. des entsprechenden Kalisalzes genügen, um die rothe Kaliflamme dauernd zu erkennen.

Was die Prüfung auf Ammon (durch Erhitzen des trockenen Salzes im Reagensglase) betrifft, so lässt sich noch 1 Proc. Ammoniumsalz durch den Geruchssinn deutlich wahrnehmen. Mittelst befeuchteten Curcumapapiers, welches im oberen Theile des Reagensglases eingeklemmt ist, lässt sich $^1/_{50}$ Procent Ammoniak nachweisen.

Chlor, Thiosulfat, Arsen. Prüft man in essigsaurer Lösung 1 = 50 mit Silbernitrat, so bedeutet eine weissliche Trübung Spuren von Chlor, eine röthliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat. Zeigt also die mit Silbernitrat versetzte essigsaure Lösung des Natriumbicarbonats nach mehreren Minuten nur eine weissliche Opalescenz, so ist weder Natriumthiosulfat, noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Auf Arsen kann übrigens auch leicht im Marsh'schen Apparat geprüft werden. Auf Thiosulfat kann man durch Lösen des Salzes in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Zugabe von metallischem Zink prüfen, wobei sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln darf (an der Schwärzung von Bleipapier zu erkennen). Auch kann man die in der Kälte hergestellte Bicarbonatlösung bei Abwesenheit von Monocarbonat mit Jodlösung, welche nicht sogleich entfärbt werden darf, auf Thiosulfat prüfen. (Vergl. auch Salzer, Arch. Pharm. (3) Bd. 24, S. 761.)

Monocarbonat. Die Probe von Kremel mit Phenolphthaleïn (siehe oben) ist nach den Arbeiten der Pharm.-Commission sehr zweckmässig, wenn sie genau ausgeführt wird. Sie muss sofort beurtheilt werden, nicht erst nach längerem Stehen. Enthält das Bicarbonat weniger als 2 Proc. Monocarbonat, so erfolgt durch 3 Tropfen Phenolphthaleïn gar keine Färbung.

Wenig Monocarbonat ist fast in jedem Natr. bicarbonic. vorhanden. Die Lösung des Salzes ist vorsichtig zu bereiten, denn löst man das Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf, so verliert es dabei schon, namentlich wenn die Mischung stärker geschüttelt wird, Kohlensäure.

Die Prüfung auf Monocarbonat mit Phenolphthaleïn ist zweck-

mässiger als die früher übliche Prüfung mit Quecksilberchloridlösung. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen ist indessen auch die Prüfung mit Phenolphthaleïn unsicher.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe bezweckt die Untersuchung auf Monocarbonat. Hat man chlorid- und sulfatfreies, von der hygroskopischen Feuchtigkeit durch Trocknen über Schwefelsäure befreites Natr. bicarb., so lässt sich der Gehalt an Monocarbonat durch einfache alkalimetrische Bestimmung ausführen. Je mehr Monocarbonat vorhanden ist, desto mehr ist zur Sättigung eines Natr. bicarb. Säure nothwendig. Löst man z. B. 5 g des Salzes in 62 ccm Normalsäure, so sind zum Neutralisiren des Ueberschusses der letzteren bei ganz reinem Bicarbonat 25 ccm, bei einem Gehalt an 1 Proc. Monocarbonat 21,3 ccm, bei 2 Proc. 17,8 ccm, bei 3 Proc. 14,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkali erforderlich (Beckurts, Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie Bd. 7, S. 252).

Zur genauen Untersuchung eines feuchten, chlorid- und sulfathaltigen Natr. bicarb. bestimmt man den Na_2O-Gehalt ebenfalls alkalimetrisch (wie bei der Soda) und ausserdem die CO_2, letztere gewichtsanalytisch oder maassanalytisch. Die Apparate zur bequemen gewichtsanalytischen Bestimmung der CO_2 aus dem Gewichtsverluste sind u. A. in Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 444 ff. beschrieben. Aus der gefundenen Menge Na_2O und CO_2 wird der Gehalt des Natr. bicarb. an Monocarbonat und an Bicarbonat berechnet.

Anmerkung. Man stellt bei dieser Berechnung fest: 1. wieviel die gefundene Menge Na_2O von der gefundenen Menge CO_2 verbraucht, um in Monocarbonat überzugehen, und wieviel Monocarbonat sich dabei bildet; 2. wie viel CO_2 dabei übrig bleibt und 3. wieviel diese übrige CO_2 von dem unter 1 berechneten Monocarbonat in Bicarbonat überzuführen vermag; letztere Berechnung zeigt dann den Bicarbonatgehalt des Salzes. Zieht man nun diejenige Menge Na_2CO_3, welche dem gefundenen Bicarbonat entspricht, von der unter 1 berechneten Menge Monocarbonat ab, so ergiebt sich der Gehalt des Salzes an Monocarbonat.

Es wurden zum Beispiel bei der Analyse von 1 g Natr. bicarbonic. 0,37 g Na_2O und 0,52 g CO_2 gefunden. Nach der Formel $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ gebrauchen die 0,37 g Na_2O 0,2625 CO_2, um vollständig in Monocarbonat überzugehen, die Menge des dabei gebildeten Monocarbonats beträgt 0,6325 g. Von den ursprünglich gefundenen 0,52 g CO_2 verbleiben 0,52—0,2625, also 0,2575 g.

Nach der Gleichung $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,(NaHCO_3)$ vermögen diese 0,2575 g CO_2 0,6203 Monocarbonat in Bicarbonat überzuführen, wobei 0,9831 g Bicarbonat entstehen. Da man zur Analyse 1 g des Salzes verwendet hat, so beträgt der Gehalt an Bicarbonat 98,31 %.

Für die Berechnung des Monocarbonats ergiebt sich nun Folgendes: Dem gefundenen Bicarbonat entsprechen 0,6203 Monocarbonat und da ursprünglich 0,6325 Monocarbonat berechnet wurden, so beträgt der Gehalt des Salzes an Monocarbonat 0,6325—0,6203 g oder 0,012 gleich 1,2 %. Das Natr. bicarb. besteht also aus 98,31 % Bicarbonat, 1,2 % Monocarbonat. Der Verlust von 0,49 % ist der Gehalt des Salzes an Feuchtigkeit etc. Bei einem andern Beispiel ergab die Analyse 37,21 % Na_2O und 48,67 % CO_2 und das Präparat besteht nach dieser Analyse aus 85 % Bicarbonat, 10 % Monocarbonat und 5 % Feuchtigkeit etc.

Eine maassanalytische Bestimmungsmethode der Kohlensäure und des Alkalis behufs quantitativer Untersuchung des Natr. bicarbonic. auf Monocarbonat und Bicarbonat ist auch von R. Rieth (R. Rieth, volumetrische Analyse, 1883, S. 101) beschrieben. Ferner besitzen wir eine maassanalytische Methode zur Bestimmung der einfach kohlensauren Alkalien neben doppelt kohlensauren Alkalien von Lunge. Die Methode von Lunge ist in den Sodafabriken allgemein gebräuchlich und zur Untersuchung des Natr. bicarbonic. sehr geeignet. Die Beschreibung findet sich u. A. in Lunge's Taschenbuch 1883, S. 136 und in Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1888, S. 198.

Anwendung.

Man verwendet das reine Bicarbonat zur Neutralisation (auch in der gerichtl.-chem. Analyse an Stelle des Natr. carb. im Gange der Untersuchung auf Alkaloide). In der Maassanalyse dient das reine Salz nach Mohr zweckmässig zur Herstellung des wasserfreien Natr. carbonic. für die Bereitung der normalen Lösung von kohlensaurem Natrium. Man verwandelt zu letzterem Zweck das Bicarbonat durch Glühen in Monocarbonat.

Handelssorten.

Sehr minimale Spuren von Chlor oder Schwefelsäure und Spuren Monocarbonat sind auch in den reinsten Präparaten fast immer vorhanden. Die Purum-Sorten des Handels enthalten neben einigen Procenten Monocarbonat deutliche Spuren Schwefelsäure und Chlor. Lehmann (Pharm. Ztg. 1888, S. 42) fand in einem als

Natr. bic. pur. germ. bezeichneten Präparate 2,6 Proc. Ammoniumcarbonat und 0,06 Proc. Natriumthiosulfat.

In geringeren Handelssorten, welche theilweise in den Sodafabriken bei dem Ammoniaksodaverfahren gewonnen werden, und welche besonders von England aus in den Handel kommen, wurden auch von anderen Seiten oft reichliche Mengen Kochsalz, Ammoniumchlorid resp. Ammoniumcarbonat und auch Thiosulfat gefunden (Rep. d. Chem. Ztg. 1887, S. 288; Arch. d. Pharm. 1888, S. 35; Ph. Ztg. 1889, S. 198). Mylius und Wimmel fanden schon vor mehreren Jahren Thiosulfatgehalt, ferner Arsen, und auf den Ammongehalt der billigen Handelswaare ist schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht worden. Mir selbst kamen Muster von billigeren und geringeren Sorten Natr. bicarbonic. zu Händen, die Ammoniak*) und Thiosulfat enthielten und daher verworfen werden mussten. Im Allgemeinen sind aber, wie oben betont, die besseren Handelssorten von sehr befriedigender Reinheit, indem sie höchstens ganz minimale Spuren Chlor oder Schwefelsäure oder sehr wenig Monocarbonat enthalten; sie entsprechen den Anforderungen der Pharm. Germ. oder sie halten häufig Prüfungen aus, die noch erheblich schärfer sind als diejenigen der Pharm. Germ.

Natrium bisulfuricum puriss.

(und Natrium sulfuric.)

Natrium bisulfuric.

Saures schwefelsaures Natrium ($NaHSO_4$. Molecular-Gew. = 120).

Farblose Krystalle oder weisse geschmolzene Masse; das Salz giebt mit Wasser eine klare, farblose Lösung von stark saurer Reaction.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Prüfung wie bei Kalium bisulfuricum puriss.

*) Zur quantitativen Bestimmung des Ammons kocht man das Salz mit Natronlauge, leitet das Ammon in titrirte Salzsäure und bestimmt mit titrirter Natronlauge, wieviel Säure durch das Ammon verbraucht wurde.

Quantitative Bestimmung.

Man löst eine bestimmte Menge in Wasser, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium und wägt das schwefelsaure Barium. Zu dem Filtrat von schwefelsaurem Barium giebt man Schwefelsäure im Ueberschuss, filtrirt, dampft ein und glüht den Rückstand, zuletzt mit kohlensaurem Ammon, bis die überschüssige Schwefelsäure entfernt ist. Das zurückbleibende schwefelsaure Natrium wird gewogen. Will man den Rückstand auf Kali untersuchen, so setzt man das Sulfat durch Zusatz von Chlorbarium in Chlorid um, und prüft dieses in concentrirter Lösung mit Platinchlorid.

In den meisten Fällen wird es genügen, wenn in dem Präparat der Schwefelsäuregehalt bestimmt wird, und dieses geschieht wie oben beschrieben oder durch Titriren mit Normalalkalilauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator. 1 ccm Normalalkali ist gleich 0,11982 $NaHSO_4$.

Anwendung.

Man verwendet das Salz zum Aufschliessen schwer zersetzbarer Mineralien.

Handelssorten.

Das reine Salz wird in krystallisirter und in geschmolzener Form, als **Natr. bisulfuric. pur. cryst., pur. fus.** und **pur. in bacill.** in den Handel gebracht. Häufig habe ich das Salz von unrichtiger Zusammensetzung, mit zu geringem Schwefelsäuregehalt angetroffen.

Neben dem reinen Präparate findet sich im Handel das **Natr. bisulfuric. crud.**, welches meistens arsen- und auch eisenhaltig ist.

Natrium sulfuric.

Schwefelsaures Natrium ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Molecular-Gew. = 322).

Bisweilen wird in der Analyse auch **Natrium sulfuric. puriss.**, das schwefelsaure Natrium gebraucht. Man hat bei der Untersuchung dieses Salzes hauptsächlich auf Chlorgehalt und Arsengehalt zu achten. Die Pharm. Germ. III. giebt zur Prüfung des Präparates auf Arsen folgende Vorschrift: „Wird 1 g zerriebenes Natriumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten“. Das Natr. sulfuric. giebt mit Wasser eine klare Lösung von neutraler Reaction.

Natrium bisulfurosum purum.

(Natrium sulfurosum und Acid. sulfurosum.)

Natrium bisulfurosum.

Saures schwefligsaures Natrium ($NaHSO_3$. Molecular-Gew. = 104).

Weisses, stark nach schwefliger Säure riechendes Pulver. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Ca. 90—95 procentig.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: 5 g werden mit reiner conc. Schwefelsäure zur Trockene verdampft, wobei ein Rückstand verbleibt, dessen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird und nach Zusatz einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon bei gelindem Erwärmen nicht gelb gefärbt wird.

Quantitative Bestimmung.

Nach der Methode von Bunsen mittelst Jods: Man löst 5 g des Salzes in 1 Liter ausgekochtem und in verschlossenem Gefässe erkaltetem, destillirtem Wasser. Man pipettirt einen Theil der Lösung ab und verdünnt diese zu titrirende Flüssigkeit (ebenfalls mit ausgekochtem Wasser), so dass 100 ccm der Flüssigkeit höchstens 0,04 SO_2 enthalten (100 ccm sollen nicht mehr als ca. 12 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung verbrauchen). Die Flüssigkeit wird nun mit Stärkelösung versetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung blau titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich 0,003195 g SO_2.

Auch alkalimetrisch lassen sich die schwefligsauren Salze bestimmen. Als Indicator wird hierbei nach Lunge das Methylorange verwendet. Lackmus und Phenacetolin eignen sich hier zum Titriren nicht. Die Methode ist u. A. in Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl. S. 165 und in Dingler's polyt. Journal *250*, 530 beschrieben. Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu verschiedenen Indicatoren und die darauf sich gründende Möglichkeit, die schweflige Säure in Gegenwart anderer Säuren acidimetrisch zu bestimmen, hat auch Ch. Blarez eine Abhandlung veröffentlicht. (Comptes rendus *103*, 69.)

Anwendung.

Das $NaHSO_3$ ist ein kräftiges Reductionsmittel, welches hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul dient und in der Analyse auch noch anderweitige Verwendung findet.

Handelssorten.

Es gelangen in den Handel: das **Natr. bisulfuros. sicc. techn.** und das **Natr. bisulfuros. sicc. pur.**, ferner das Präparat für analytische Zwecke, welches besonders arsenfrei sein muss. Beim Trocknen des Natr. bisulfuros. an der Luft entweicht bekanntlich immer etwas schweflige Säure, weshalb die Herstellung eines 100proc. Handelspräparates oder eine genaue Garantie für den Procentgehalt nicht gut möglich ist. Gute Präparate besitzen den oben angegebenen Gehalt an $NaHSO_3$. Auf Lager verliert das Salz von seinem Gehalte, besonders wenn es mit Luft in Berührung kommt. Auch die wässerige Lösung verliert schweflige Säure, indem sich allmählich Sulfat bildet.

Natrium sulfurosum und **Acidum sulfurosum.**

Schwefligsaures Natrium und schweflige Säure.

Neben dem Natr. bisulfuros. finden sich im Handel und werden in der Analyse bisweilen gebraucht: **Natr. sulfuros.** und **Acid. sulfuros.** Die Untersuchung, quantitative Bestimmung und Anwendung dieser Präparate ist wie bei Natr. bisulfuros. Acid. sulfuros. kommt gewöhnlich in ca. 6procentiger Lösung in den Handel, nicht selten findet man sie indessen nur 3procentig*).

Auch eine **flüssige, wasserfreie, schweflige Säure** (SO_2) ist seit mehreren Jahren in dem Handel, dieselbe dient zu technischen Zwecken.

---

*) An dieser Stelle mag auch eine bequeme Methode angegeben sein, welche G. Neumann zur Entwickelung von SO_2 für Laboratoriumszwecke vorgeschlagen hat. Die schweflige Säure wird nach N. in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, welcher mit conc. Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Th. **Calciumsulfit** und 1 Th. Gyps gefüllt ist. 0,5 kg dieser Würfel geben einen etwa 30 Stunden andauernden constanten Gasstrom. (Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 161.)

Natrium bromicum.

Siehe S. 140.

Natrium carbonic. cryst. chem. pur.

(und Natr. carb. crud.)

Natr. carb. cryst. chem. pur.

Kohlensaures Natrium ($Na_2CO_3 + 10H_2O$. Molecular-Gew. = 286).

Grosse, durchscheinende Krystalle. Klar löslich in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kieselsäure: 20 g werden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verdunstet, der Rückstand einige Zeit bei 100° C. getrocknet und dann mit etwas Salzsäure und ca. 150 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar und zeigt keine Kieselsäureflocken.

Schwefelsäure: 10 g werden in 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbarium zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Barium.

Chlorid: Die schwach saure Lösung von 5 g Natr. carb. cryst. in 50 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

Arsen: 10 g Zinc. met. arsenfrei granulat. werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Th. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagentien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 30 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt sie in den Marsh'schen Apparat und hält die langsame Gasentwickelung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reductionsröhre zeigen.

Anmerkung. Arsen im kohlensauren Natron ist sowohl von Fresenius als auch von Otto gefunden worden, worauf genannte

Forscher mit Bezug auf Verwendung des Natr. carb. zur gerichtlichen chemischen Analyse wiederholt aufmerksam machen. (Vergl. R. Otto, Ausmittelung der Gifte, 6. Aufl., S. 149.)

Schwere Metalle etc.: 20 g werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigt. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium tritt kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung ein.

Phosphorsäure: Unter Anwendung von 20 g wie bei Kalium caust. puriss. s. S. 150.

Thiosulfat, Ammoniak und Kalium: Ueber die Prüfung siehe unter Natr. bicarbonic. die Anmerkung S. 183.

Alkalihydrat: Siehe Anmerkung unter Natr. carb. chem. pur. sicc. S. 194.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 5 g Natr. carb. in 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit Lackmustinctur und titrirt die kochend heisse Lösung mit Normalsalzsäure bis zur bleibenden Röthung. 1 ccm Normalsäure entspricht 0,053 Na_2CO_3 oder 0,1427 $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

In den Sodafabriken benützt man nach der Vorschrift von Lunge beim Titriren Methylorange als Indicator. Die zum Titriren in Anwendung kommende Schwefelsäure wird hier mit reiner Soda selbst gestellt und zwar so, dass 5 g chemisch reiner Soda genau 50 ccm der Säure zum Neutralisiren gebrauchen. Ueber die Ausführung dieser Prüfung siehe u. A.: Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1888, S. 188.

Anwendung.

Das kohlensaure Natron dient in der Analyse als Fällungs- und Sättigungsmittel. Es wird zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalisch-erdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Das entwässerte Natr. carb. (siehe Natr. carb. chem. pur. sicc.) benutzt man als Löthrohrreagens. Eine **Mischung von chemisch reinem, wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und kohlensaurem Kalium** dient zum Aufschliessen der Silicate. In der forensischen Analyse findet Natr. carb. häufig Anwendung, sowohl bei den Untersuchungen auf Alkaloide, als auch beim Nachweis der metallischen Gifte.

In der Maassanalyse benützt man bisweilen das entwässerte,

chemisch reine kohlensaure Natron zur Titerstellung der Säuren. (Vergl. hierüber auch den Abschnitt über Natr. carb. chem. pur. sicc. und über Natr. bicarbonic. S. 185).

Handelssorten.

Neben dem Natr. carbonic. „chem. pur.", welches für besondere analytische Zwecke nothwendig ist, finden wir im Handel als weniger reines Präparat das in der Analyse meistens gebräuchliche **Natr. carb. „puriss."** Letzteres enthält noch minimale Spuren von Eisen, von Chlorid und von Sulfat. Bezüglich des reinen Präparates des Handels bemerkt R. Kissling (Chem.-Ztg. 1890, S. 136), dass das reinste Natriumcarbonat, welches ihm zu Gebote stand, das Natrium carbon. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) von E. Merck*), nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser besteht; das Salz verliert bei 150° 0,63 Proc. CO_2 und 14,76 Proc. H_2O, es enthält daher etwas Bicarbonat, es ist aber, wie betont, in sonstiger Hinsicht absolut rein. Zu bemerken ist hierzu, dass das Natr. carb. chem. pur. von E. Merck seit neuerer Zeit auch vollständig bicarbonatfrei geliefert wird.

Natr. carb. crud.

Rohe Soda (Na_2CO_3 und $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$).

Was die **gewöhnliche Soda des Handels** betrifft, so unterscheidet man Krystallsoda und calcinirte Soda.

Vorzüge der Krystallsoda sind bessere Löslichkeit, geringerer Gehalt an Eisenoxyd und Freisein von Aetznatron und in Wasser unlöslichen Substanzen. Die Krystallsoda enthält bis zu 65 Proc. Wasser und mehrere Procente Sulfat, Chlorid etc. Die Pharm. Germ. II. verlangt einen Mindestgehalt von 32 Proc. Natriummonocarbonat in der krystallisirten rohen Soda.

Die calcinirte Soda kommt jetzt sehr hochprocentig in den Handel und wird häufig ein Gehalt von 98 bis 99 Proc. Na_2CO_3 garantirt.

Namentlich hat die Ammoniak-Soda jetzt einen hohen Grad der Reinheit erreicht, aber auch die Leblanc-Soda ist in der Reinheit gegen früher bedeutend verbessert worden. Nach Böckmann (l. c.) kann man von einer guten Soda gegenwärtig verlangen, dass sie nicht über $^1/_2$ Procent Wasser und über etwa 0,1 Proc. in Salzsäure

*) Dasselbe wird aus dem Natr. carb. chem. pur. cryst. hergestellt.

Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Die Ammoniak-Soda (calcinirte Soda) und speciell die Solvay-Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab. Sulfat findet sich in der Ammoniak-Soda nur unter 0,1 Proc. betragenden Mengen. Gute Leblanc-Soda zeigt einen ungefähren Gehalt von $^1/_2$—1 Proc. Sulfat. Kochsalz enthält die Ammoniak-Soda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$ Proc., je nachdem es 98er oder 96er Soda ist. Gute Leblanc-Soda hat etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. Salz.

Der Gehalt der rohen Soda wird in verschiedenen Ländern verschieden angegeben. In England wird die Grädigkeit der Soda nicht wie in Deutschland in Procenten kohlensauren Natriums, sondern in Procenten Aetznatrons ausgedrückt. In Frankreich und Belgien wird der Gehalt der Handelssoda immer in Graden Descroizilles angegeben. Eine Tabelle über das Verhältniss der verschiedenen Grade ist von Pattinson aufgestellt und von Lunge vervollständigt; dieselbe findet sich in den Werken über chem.-techn. Untersuchungen, u. A. in Böckmann's Werk S. 191.

Ueber die Bestimmung des Na_2CO_3-Gehaltes siehe S. 191.

Neben der Na_2CO_3-Bestimmung ist bei Untersuchung der rohen Soda bisweilen noch das specifische Gewicht, die Klarheit der Lösung, das in Wasser Unlösliche, der Gehalt an löslichem und an unlöslichem Eisen, der Kochsalz- und Sulfatgehalt, der Gehalt an unterschwefligsaurem Natrium und Schwefelnatrium, an kieselsaurem Natrium und Aetznatron etc. zu berücksichtigen.

In den betreffenden Werken von Lunge, Böckmann (l. c. S. 193ff.) und Anderen ist der Gang zu solchen ausführlichen Sodaanalysen genau beschrieben. Bezüglich der Bestimmung eines Gehaltes an ätzendem Alkali vergl. in dieser Schrift den Abschnitt über Kalium carbonic., ferner die Anmerkung S. 194.

Bemerkt sei hier noch, dass calcinirte Soda an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 % Feuchtigkeit im Laufe der Zeit anzieht, und dass daher bei Untersuchung dieser Soda auch der Wassergehalt, den die Soda auf Lager aufgenommen haben kann, berücksichtigt werden soll.

Natrium carb. sicc. chem. pur.

Entwässertes kohlensaures Natrium ($Na_2CO_3 + H_2O$ und Na_2CO_3).

Weisses, trockenes Pulver.

Zur Prüfung werden die bei Natr. carb. cryst. chem. pur. gegebenen Vorschriften angewendet. Da das Präparat entwässert ist, so ist bei den einzelnen Untersuchungen nur $^1/_3$ der bei Natr. carb. cryst. vorgeschriebenen Mengen zu nehmen.

Anmerkung. Das Natr. carb. muss vorsichtig entwässert werden. In höheren Temperaturen verliert das Salz etwas Kohlensäure und es entsteht kaustisches Alkali. Das Alkalihydrat kann mit dem **Dobbin'schen Reagens** (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nachgewiesen werden. Nach Kissling (Rep. d. Chem.-Ztg. 1890, S. 136) bereitet man dieses Reagens wie folgt: Man mischt eine Lösung von etwa 5 g Kaliumjodid mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem abfiltrirt wird. Sodann giebt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit soviel einer verdünnten Natronlauge, bis sich abermals ein bleibender Niederschlag bildet. Die hiervon abfiltrirte Lösung wird zu 1 l verdünnt. Zum Nachweis von Spuren Alkalihydrat giebt man am besten die betr. Substanz auf ein Uhrglas und übergiesst sie mit der Lösung. Bei Anwesenheit der geringsten Spuren Alkalihydrat tritt Gelbfärbung ein.

Quantitative Bestimmung und Anwendung.

Siehe unter Natr. carb. chem. pur. cryst. S. 191.

Handelssorten.

Ueber die Reinheit der verschiedenen Handelssorten siehe im Abschnitt Natr. carb. chem. pur. cryst. S. 192.

Bemerkt sei hier, dass das Natr. carb. chem. pur. sicc. nach der auf S. 192 im genannten Abschnitte unter „Handelssorten" citirten Abhandlung von Kissling ca. 15 Proc., also ca. 1 Mol. Wasser enthält. Neben diesem Präparat wird jetzt von E. Merck ein **Natr. carb. „chem. pur. sicc." anhydric.** in den Handel gebracht, welches vollständig entwässert und zur Titerstellung geeignet ist.

Das **Natr. carb. „puriss. sicc." anhydric.** der Listen besitzt die Reinheit des Natr. carb. puriss. (S. 192) und enthält noch 2 bis 3 Proc. H_2O.

Natrium chlorat. chem. pur.

(und Natr. chlorat. crud.)

Natr. chlorat. chem. pur.

Chlornatrium (NaCl. Molecular-Gew. = 58,5).

Weisse Krystalle oder Krystallpulver.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g geben mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung; dieselbe wird auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbarium versetzt; nach mehrstündigem Stehen zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, und nachdem die Lösung zum Kochen erhitzt wurde, oxalsaures Ammon, kohlensaures Natrium und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entsteht.

Jod: 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die concentrirte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 0,2 g des Salzes in ca. 100 ccm Wasser, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titrirt mit Normalsilberlösung bis zur beginnenden Abscheidung eines rothen Niederschlages. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung ist gleich 0,00585 Natriumchlorid. Bei der technischen Untersuchung des gewöhnlichen Kochsalzes wird am besten der Gehalt an Magnesium, Schwefelsäure, Kalk und Wasser quantitativ ermittelt.

Anwendung.

Das chemisch reine Chlornatrium dient zur Titerstellung der Normalsilberlösung und zum Fällen des Silbers. Natr. chlorat. puriss. exsicc. wird zum Färben der Alkohol- oder Gasflamme bei Untersuchungen mit dem Polarisationsapparat gebraucht.

Handelssorten.

Dieselben sind: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. und das ge-

wöhnliche Kochsalz. Das Natr. chlorat. „chem. pur." ist absolut rein. Die verschiedenen Sorten **Natr. chlorat. „puriss."** genügen häufig für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach den Beobachtungen des Verfassers gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia und entsprechen daher nicht vollständig der oben angegebenen Prüfungsvorschrift. Kubel (Arch. d. Pharm. 1888, S. 440) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig.

Natr. chlorat. crud. Kochsalz (Na Cl).

Das **gewöhnliche Kochsalz**, welches in Deutschland in den Handel kommt, ist das in den Salinen dargestellte Salz. Hahn fand in zahlreichen Kochsalzsorten 87,39—99,45 NaCl; 0,0—0,17 KCl; 0,0—0,564 $CaCl_2$; 0,07—2,06 $MgCl_2$; 0,35—1,334 $CaSO_4$; 0,0—0,485 $MgSO_4$; 0,0—0,579 K_2SO_4; 0,0—1,25 Na_2SO_4; 0,0 bis 0,033 $MgCO_3$; ausser diesen 0,60—7,91 H_2O und Spuren Kieselsäure und organischer Substanz. Besonders die Sulfate sind also mitunter reichlich vorhanden.

J. König (Chemie der Nahrungsmittel) untersuchte verschiedene Sorten Kochsalz mit folgendem Resultate:

	Salzungen							2. Meerwassersalz, untersucht von Karsten: St. Ubes			3. Steinsalz aus Erfurt
	Gewöhnliche Kochsalze										
	Gewöhnl. Salz	Tafelsalz	Feinstes Tafelsalz	Salzderhelden	Rodenberg	Sooden	Artern	1	2	3	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Hygroskop. Wasser .	1,96	0,69	0,33	2,26	2,92	3,06	1,20	—	—	—	0,41
Gebundenes Wasser .	0,75	0,71	0,72	1,42	1,41	0,90	1,34	2,10	3,10	1,95	0,09
Chlornatrium . . .	97,03	98,16	98,74	95,07	95,27	93,38	95,59	95,86	92,46	96,50	97,83
Chlorkalium . . .	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	—	0,38	0,13	0,22	0,18	0,64	0,46	0,24	0,55	0,32	—
Natriumsulfat . . .	0,46	0,16	0,09	—	0,21	0,94	0,96	—	—	—	—
Calciumsulfat . . .	0,09	—	—	0,27	0,43	0,99	0,51	1,30	2,28	0,88	1,47
Magnesiumsulfat . .	0,03	—	—	0,36	—	—	—	0,35	0,66	0,25	0,24
Unlösliches	—	—	—	—	—	—	—	0,15	0,95	0,10	0,25
Aeussere Beschaffenheit	Grobkörnig	Feinkörnig	Sehr feinkörnig	Grobkörnig	Grobkörnig	Mittelfein	Mittelfein	—	—	—	Feinkörnig

Auch Brom, Jod und Lithium können im Kochsalz in minimalen Spuren zugegen sein. Diese Stoffe, welche in den Soolen neben dem Kochsalz, dem Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. ent-

halten sind, bleiben aber bei der Herstellung des Kochsalzes fast vollständig in den Mutterlaugen. C. Krauch fand in der concentrirten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g KaBr, 0,0137 g KaJ und 8,9833 g LiCl pro Liter.

Natrium hydricum.

Natriumhydroxyd (NaOH. Molecular-Gew. = 40).

Das Natriumhydroxyd kommt in den analytischen Laboratorien in drei verschiedenen Sorten zur Verwendung und zwar:

a) das reinste Präparat, das „Natr. hydric. e Natrio“,

b) die zweite Qualität, das „Natr. hydric. pur.“ oder auch „Natr. hydric. alcoh. depurat.“ genannt,

c) die dritte Qualität, das „Natr. hydric. depurat.“.

a) Natrium hydric. puriss. e Natrio (NaOH + aq).

Weisse, krystallinische Stücke.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Klar löslich in Wasser und thonerdefrei: Prüfung wie bei Kalium hydric. puriss. (S. 147.)

Kalk und schwere Metalle: Die bei der Prüfung auf Thonerde erhaltene schwach alkalische Lösung zeigt nach Zusatz von oxalsaurem Ammon keine Veränderung, und Schwefelammon giebt darin keinen Niederschlag.

Kieselsäure: Wie bei Kalium hydric. puriss. (S. 148.)

Schwefelsäure: Wie bei Kalium hydric. puriss. (S. 148.)

Chlor: Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 : 20) zeigt nach Zusatz von salpetersaurem Silber keine Veränderung.

Salpetersäure: Wie bei Kalium hydric. puriss. (S. 148.)

Kohlensäure: 2 g werden mit 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung in eine Mischung von 8 ccm Salzsäure (1 : 12) und 8 ccm Wasser gegossen; die Flüssigkeit zeigt hierbei nur ein schwaches Perlen und kein Aufbrausen.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung der Gesammt-Alkalinität wird wie bei Natr. carbonic. (S. 191) ausgeführt. Nimmt man zur Analyse 4 g, so entspricht jeder ccm Normalsäure 1 Proc. NaOH. Zur Bestimmung von koh-

lensaurem Natrium in Aetznatron verfährt man wie unter Natr. hydric. depurat. angegeben ist. (S. 199).

Anwendung.

Das Natriumhydroxyd findet wie das Kaliumhydroxyd (siehe dieses S. 150) Verwendung.

Handelssorten.

Bei sorgfältiger Bereitung aus Natrium metallic. entspricht das Präparat immer den oben gestellten Anforderungen.

b) Natrium hydric. alcoh. dep. oder **purum** [NaOH + Aq].

Weisse, krystallinische Masse oder weisse Stängelchen, in Wasser klar und farblos löslich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit, Thonerde, Kalk und schwere Metalle: 10 g geben mit 40 ccm Wasser eine klare Lösung, dieselbe wird auf ca. 100 ccm verdünnt, mit Essigsäure übersättigt und Ammon in geringem Ueberschuss zugegeben, wobei sich nur wenig Thonerdeflocken abscheiden. Zusatz von oxalsaurem Ammon und Schwefelammon erzeugt darauf keine Niederschläge.

Salpetersäure: Wie bei Kalium hydric. puriss. (S. 148.)

Chlor: Wie bei Kalium hydric. alcohol. dep. (S. 151.)

Kieselsäure: Wie bei Kalium hydric. alc. dep. (S. 152.)

Schwefelsäure: Die Lösung (1 : 20) zeigt nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Chlorbarium nur schwache Trübung, so dass die Flüssigkeit in einem 2 ctm weiten Reagensglase nicht undurchsichtig wird.

Kohlensäure: Wie bei Natrium hydric. e Natrio. (S. 197.)

Borsäure: Siehe unter „Handelssorten“ in diesem Abschnitte. (S. 199, Anmerkung).

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird wie bei Natr. hydric. depurat. ausgeführt. (S. 199.)

Anwendung.

Wie bei Kalium hydric. (S. 150.)

Handelssorten.

Gerlach (Chem. Industrie 1886, S. 244) fand in schönem. gut krystallisirtem Aetznatron des Handels 88,96 % Natriumhydroxyd

Das Präparat kommt im Handel häufig sehr stark schwefelsäure- und chlorhaltig vor; ich habe Muster, welche die Bezeichnung „alcoh. depurat." hatten, untersucht, deren angesäuerte Lösungen starke Niederschläge mit Chlorbarium und salpetersaurem Silber gaben und die nicht besser waren, als die dritte Qualität des Handels. Venable und Callison (Jour. anal. Chem. 1890, *4*, 196 aus Chemiker-Ztg. 1890, S. 197) berichten über das Vorkommen von Borsäure als Verunreinigung in Aetzalkalien des Handels. Von mehreren Proben, welche aus drei Fabriken bezogen wurden, war nicht eine borsäurefrei.*) Nach Hager enthalten die Aetzalkalien stets Spuren Ammoniak, welches sie als kohlensaures Ammon aus der Luft aufnehmen.

c) Natrium hydric. dep. [Na O H + Aq].

Weisse, krystallinische Stücke oder Stängelchen; die Lösung in Wasser ist klar und farblos.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Salpetersäure: Wie bei Kalium hydric. dep. (S. 152.)
Eisen und Kalk: Wie bei Kalium hydric. alcoh. dep. (S. 151.)
Kohlensäure: Wie bei Kalium hydric. dep. (S. 152.)

Quantitative Bestimmung.

Man löst 20 g Aetznatron in 500 ccm Wasser. Die Gesammtalkalinität wird in 50 ccm dieser Lösung unter Anwendung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Zur Bestimmung des Aetznatrons werden 100 ccm obiger Lösung mit einem genügenden Ueberschuss von 10procentiger Chlorbariumlösung in einem $^1/_4$Literkolben versetzt, mit warmem Wasser zu 250 ccm aufgefüllt, verschlossen, umgeschüttelt und nach dem

*) Selbst als „chem. rein" bezogene und mittelst Alkohol oder Baryt gereinigte Aetzalkalien sollen borsäurehaltig gewesen sein. Da Aetzalkalien, besonders Aetzalkali, häufig bei quantitativen Bestimmungen von Borsäure benutzt werden, so wäre ihr Borsäuregehalt nachtheilig. Zum Nachweis der Borsäure wurden die Alkalien (in einer Platinschale) an Salzsäure gebunden, das Salz mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 100) befeuchtet, einige Tropfen Curcumatinctur zugegeben und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, wobei Spuren von Borsäure eine kirschrothe Farbe verursachen. Weiter wurde dann noch die Flammenreaction angestellt. Venable und Callison glauben nach dieser Untersuchung, dass der Borsäuregehalt der betreffenden Alkalien 0,1 Proc. überschritten habe.

klaren Absitzen 100 ccm nach Zusatz von Methylorange titrirt. Man findet das kohlensaure Natrium aus der Differenz beider vorstehenden Bestimmungen. Vorstehende Bestimmungsmethode ist gewöhnlich bei Untersuchung ätzender Alkalien gebräuchlich (siehe auch unter Kalium hydric.). Eine andere Methode zur Bestimmung von kohlensaurem Natrium neben Natriumhydroxyd im käuflichen Aetznatron hat Göbel (siehe Chem.-Ztg. 1889, S. 696) angegeben. Man titrirt nach demselben kalt mit einem Tropfen Phenolphthaleïn (1 : 90 Alkohol) bis farblos, setzt dann einen Tropfen Blau Poirrier (1 : 400 Wasser) zu und titrirt kalt weiter bis dunkelblau. Die Differenz zwischen farblos und dunkelblau entspricht der Hälfte des vorhandenen kohlensauren Natriums. Auch von Phillips und von Upwardt (Chem. Ind. 1887, S. 69 und 70) sind Verfahren zur Bestimmung von kaustischen Alkalien neben kohlensauren Alkalien veröffentlicht, ebenso von Isbert und Venator (Chem. Ind. 1888, S. 185).

Anwendung.

Siehe unter Kalium hydricum. (S. 150.)

Handelssorten.

Als wesentliche Verunreinigung enthält das Natr. hydric. depurat. im Gegensatze zu dem reinen Aetznatron circa 1—2 % Chlorid, ferner sind meistens auch Spuren Arsen vorhanden.

Die gewöhnliche Sorte Aetznatron des Handels, **Natr. hydric. crud.** ist oft stark salpeterhaltig, da bei der Fabrikation zur Oxydation des Schwefelnatriums etc. häufig Natronsalpeter in grösseren Mengen zugesetzt wird. Auch Vanadin ist im rohen Aetznatron gefunden worden. Der Wassergehalt des Präparats beträgt oft nur wenige Proc., bisweilen steigt er aber bis zu 30 %. Im deutschen Handel wird bei dem rohen Aetznatron nur das Aetznatron (nicht das kohlensaure Natrium) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat. In England wird die Gesammt-Alkalinität in Graden Na_2O angegeben, wobei jedoch meist ein Maximalgehalt von 2 bis 3 % Carbonat bedingt ist. In Frankreich drückt man den Gehalt des Aetznatrons an freiem Gesammtalkali in Divisionen Descroizilles-Schwefelsäure und zwar meist pro 20 g Aetznatron aus. Tabellen zur Umrechnung der verschiedenen Grade sowie nähere Angaben über die techn. Untersuchung des rohen Aetznatrons siehe Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen S. 200 ff.

Natrium hyposulfuros. puriss.

Unterschwefligsaures Natrium ($S_2 O_3 Na_2 + 5 H_2 O$).

Farblose, durchscheinende Krystalle.

Kohlensaures, schwefelsaures und schwefligsaures Natrium: 5 g werden in ca. 50 ccm Wasser gelöst und Chlorbarium zugesetzt, wobei sich kein Niederschlag zeigt.

Freies Alkali: Die Lösung 1 : 10 ist klar und röthet sich mit Phenolphthaleïn nicht oder nur schwach.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 25 g des Salzes in Wasser zu 1 Liter. Von dieser Lösung pipettirt man 25 ccm ab, setzt etwas Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Jodlösung, bis die blaue Farbe eben bestehen bleibt. 1 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich 0,024764 $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$.

Anwendung.

Man benützt das Salz zur Herstellung der Normal-Natriumhyposulfitlösung, welche für chlorometrische resp. jodometrische Zwecke gebraucht wird.

Handelssorten.

G. Topf (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887) hat verschiedene Muster von Natr. hyposulfuros. untersucht und sagt, dass das im Handel vorkommende Präparat fast immer von vorzüglicher Reinheit sei. Bestimmung mit Normaljodlösung ergiebt, in Folge der den Hyposulfitkrystallen anhaftenden Feuchtigkeit, gewöhnlich nur ca. 98 Proc. $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$.

Man muss auf diesen Feuchtigkeitsgehalt auch bei der Herstellung der Normallösung Rücksicht nehmen und stets ca. 1 g des Salzes mehr abwiegen, als zur Bereitung eines Liters der $^1/_{10}$-Normallösung nothwendig ist.

Natrium nitric. puriss.

Salpetersaures Natrium ($Na N O_3$. Molecular-Gew. = 85).

Farblose, klar in Wasser lösliche Krystalle. Das Salz zieht aus der Luft Feuchtigkeit an.

Prüfung auf Verunreinigungen, Quantitative Bestimmung, Anwendung und Handelssorten.

Siehe unter Kalium nitricum (S. 156.)

Natrium nitro-prussic. cryst.

Nitroprussidnatrium ($Na_4 Fe_2 (CN)_{10} (NO)_2 + 4 H_2 O$. Molecular-Gew. = 596).

Grosse, rubinrothe Krystalle, welche sich klar in Wasser lösen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung (1 : 50) darf nach Zusatz von Chlorbarium und wenig Salzsäure höchstens eine schwache Trübung zeigen.

Quantitative Bestimmung.

Die gute Beschaffenheit des Nitroprussidnatriums ergiebt sich durch das Aeussere — das Präparat besteht aus schön rothen Krystallen —, die Löslichkeit in Wasser und durch die Prüfung auf Schwefelsäure. Man prüft ausserdem noch auf das Verhalten gegen Schwefelalkalien. Einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser müssen mit wenig Aetznatronlösung und einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung die bekannte schön rothe Färbung geben. Etwaige Salpeterkrystalle, welche dem Nitroprussidnatrium beigemengt sein könnten, lassen sich durch das Auge erkennen. Eine besondere quantitative Bestimmung ist daher nicht nothwendig.

Anwendung.

Das Salz ist ein empfindliches Reagens auf Spuren Schwefelwasserstoff (siehe oben) und auf alkalische Sulfurete. Auch als Reagens auf kaustische Alkalien und alkalische Erden wird das Nitroprussidnatrium nach Brunner benutzt (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 221).

Handelssorten.

Dieselben sind bisweilen mangelhaft krystallisirt und stark sulfathaltig.

Natrium nitrosum puriss.

Salpetrigsaures Natrium ($NaNO_2$. Molecular-Gew. = 69).

Farblose Krystalle oder weisse Stängelchen, welche sich klar in Wasser lösen und einen Gehalt von circa 99 Procent $NaNO_2$ besitzen.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung.

Siehe unter Kalium nitros. puriss. (S. 158.)

Anwendung.

Das Salz wird hauptsächlich in der organischen Synthese gebraucht. Salpetrige Säure dient auch zur Identificirung des Antipyrins. Zur bequemen Entwickelung von Stickoxyd mittelst Natrium nitros. giebt Thiele eine Vorschrift (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 253).

Handelssorten.

Neben dem Natrium nitrosum puriss. kommt das Natr. nitros. für techn. Zwecke (Darstellung der Azofarbstoffe etc.) jetzt in sehr grosser Reinheit in den Handel, es wird häufig ein Gehalt von 97 bis 98 Proc. $NaNO_2$ garantirt.

Natrium phosphoricum puriss.

(und einige andere Phosphate).

Natrium phosphoric. puriss.

Phosphorsaures Natrium ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$.
Molecular-Gew. = 358,5).

Farblose, durchscheinende Krystalle, welche mit Wasser eine klare Lösung von schwach alkalischer Reaction geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: Circa 2 g des Salzes werden nach der unter Natr. carb. chem. pur. cryst. angegebenen Weise im Marsh'schen Apparate geprüft (s. S. 190).

Schwere Metalle etc.: Prüfung unter Anwendung von ca. 2 g des Salzes wie bei Natr. carb. chem. pur. (S. 191.)

Sulfat und Carbonat: Die wässerige Lösung (1 : 20) darf beim Uebersättigen mit Salzsäure nicht aufbrausen und alsdann durch Bariumchloridlösung auch nach längerem Stehen nicht verändert werden.

Chlorid: Die wässerige Lösung (1 : 20) wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung höchstens sehr schwach opalisirend getrübt.

Nitrat: 2 g des Salzes werden mit 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, ein Tropfen einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Indigolösung und ca. 10 ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; auch nach längerem Stehen erscheint die Flüssigkeit noch blau.

Kalisalz: Ueber die Prüfung mittelst der Flammenreaction siehe unter Natr. bicarbonic. puriss. die Anmerkung. (S. 183.)

Quantitative Bestimmung.

Man löst 20 g des Salzes zu 1 Liter, pipettirt 10 oder 20 ccm dieser Lösung ab und fällt darin mit Magnesiamixtur (siehe unter Ammon. chlorat.) und Ammoniak die Phosphorsäure. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Maassanalytisch bestimmt man die Phosphorsäure durch Ausfällung mit titrirter Uranlösung. Beide Methoden sind in den Anleitungen zur quantitativen Analyse näher beschrieben (siehe u. A. J. König, Untersuchung landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, Berlin 1891. S. 160—164).

Anwendung.

Das phosphorsaure Natrium dient zur Erkennung und Bestimmung der Magnesia, zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, zur Wiedergewinnung von Molybdänsäure aus deren Lösungen etc.

Man verwendet das reine Salz, welches nicht verwittert sein darf, auch zur Titerstellung der Uranlösung. Mohr (Titrirmethode, 6. Aufl., S. 479) zieht jedoch für diese Zwecke das phosphorsaure Natrium-Ammonium, $NaHNH_4PO_4 + 4H_2O$ (siehe S. 206), vor, da es keine Kohlensäure anzieht und nicht verwittert, was das phosphorsaure Natrium selbst in verschlossenen Gefässen thut.

Anmerkung. In agriculturchemischen Laboratorien verwendet man zur Titerstellung der zu den Superphosphatuntersuchungen nothwendigen Uranlösung nicht mehr das phosphorsaure Natrium, sondern eine Superphosphatlösung oder eine verdünnte Lösung von reinem dreibasisch phosphorsauren Kalk in der ausreichenden Menge Schwefelsäure, in welcher zuvor die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt wird.

Was den reinen **dreibasisch phosphorsauren Kalk, Calc. phosphoric. tribasic. sicc.** ($Ca_3(PO_4)_2$, Molecular-Gew. = 310) betrifft, so ist derselbe ein weisses Pulver; er kommt auch feucht als Calc. tribasic. gelatinos. in den Handel. Auch das Calc. phosph. sicc. enthält gewöhnlich noch einige Moleküle Wasser.

An dieser Stelle mögen noch einige andere Verbindungen der Phosphorsäure genannt sein und zwar das **reine zweibasische phosphorsaure Calcium, Calc. phosphoric. bibasic.** ($CaHPO_4 + 2H_2O$, Molecular-Gew. = 172) und das **einbasische phosphorsaure Calcium, Calc. phosphoric. acid.** ($CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$, Molecular-Gew. = 252).

Man prüft diese Calciumphosphate nach dem Lösen in Säure auf ihren *Phosphorsäuregehalt* nach der Molybdänmethode. Als etwa vorhandene Verunreinigungen kommen besonders in Betracht: *Arsen, Sulfate, Carbonate und Chloride.* Nach dem Lösen des Phosphats in Säure wird auf diese Verunreinigungen in der für Natr. phosphoric. angegebenen Weise geprüft. Auf *Eisen* prüft man durch Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak und Zugabe von Schwefelammonium, wobei ein rein weisser Niederschlag entstehen muss.

Ein weiteres Salz, welches in der Analyse (bei Bestimmung der Magnesia) bisweilen Anwendung findet, ist das **Ammonium phosphoric. puriss.**, ($(NH_4)_2HPO_4$, Molecular-Gew. = 132,5). Es bildet ein weisses, schwach alkalisch reagirendes Salzpulver, welches an der Luft langsam Ammoniak verliert.

Prüfung auf *Arsen, Salpetersäure* und *Schwefelsäure* etc. wie bei Natr. phosphoric. Das Ammon phosphoric. muss auch frei von *Kalium* und *Natrium* sein. Zur Prüfung in dieser Richtung fällt man aus 2 g des Salzes mit Bleizuckerlösung die Phosphorsäure, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockene und glüht. Bleibt ein in Wasser löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, so war Kalium oder Natrium zugegen.

Handelssorten.

Das phosphorsaure Natrium kommt in verschiedenen Qualitäten in den Handel. Die billigen Sorten sind oft sehr stark mit Arsen und mit schwefelsaurem Natrium verunreinigt. Was die in vorstehender Anmerkung aufgeführten Calciumsalze der Phosphorsäure betrifft, so sind dieselben im Handel mitunter stark carbonat- oder

gypshaltig und arsenhaltig anzutreffen. Auch das besprochene Ammoniumsalz findet sich in billiger Qualität, als Ammon. phosphoric. crud. mit starkem Arsen- und Sulfatgehalt im Handel. Es zeigt in Folge eines geringeren Ammongehaltes meistens saure Reaction oder es besteht vollständig aus dem sauer reagirenden Salz $(NH_4)H_2PO_4$.

Calcium phosphoricum und Ammonium phosphoricum

siehe Anmerkung S. 205, ferner „Handelssorten“ auf derselben Seite.

Natrium phosphoric. ammoniat. pur.

Phosphorsalz ($PO_4 H Na (NH_4) + 4 H_2 O$.
Molecular-Gew. = 209).

Farblose Krystalle, welche am Platindraht eine klare und farblose Perle geben. Das Salz ist in Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Die wässerige Lösung ist klar.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Prüfung wird wie bei Natr. phosphoric. ausgeführt. (S. 203 und 204).

Quantitative Bestimmung.

Die Phosphorsäure bestimmt man in der unter Natr. phosphoric. angegebenen Weise. Das Ammoniak wird nach der unter Ammon. chlorat. angeführten Methode bestimmt. (S. 204 und S. 67.)

Anwendung.

Das Phosphorsalz ist ein wichtiges Löthrohrreagens und dient zur Titerstellung der Uranlösung. (Vergl. bei Natr. phosphoric. den Abschnitt über Anwendung.)

Handelssorten.

Dieselben können ebenso verunreinigt sein wie das Natr. phosphoric. (Siehe dieses S. 205.)

Natrium picrocarminicum.

Siehe Picrocarmin Seite 216.

Natrium pyrophosphoric. puriss.

Pyrophosphorsaures Natrium ($Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$. Molecular-Gew. = 446).

Farblose, durchscheinende Krystalle, welche mit Wasser eine klare Lösung von sehr schwach alkalischer Reaction geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Natriumphosphat: Silbernitratlösung veranlasst in der Lösung des Natriumpyrophosphats eine rein weisse Fällung.

Anmerkung. Durch salpetersaures Silber entsteht in der wässerigen Lösung des phosphorsauren Natriums ein gelber Niederschlag.

Sonstige Prüfung: Wie bei Natr. phosphoric. (S. 203 und 204.)

Quantitative Bestimmung.

Man kocht die Lösung des Salzes nach Zusatz von Salpetersäure, um die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure überzuführen. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak bestimmt man alsdann die Phosphorsäure wie bei Natr. phosphoric. (S. 204.)

Anwendung.

Das pyrophosphorsaure Natrium wird zur Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse verwendet. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 581ff.)

Handelssorten.

Dieselben sind: Natr. pyrophosphoric. cryst., Natr. pyrophosphoric. pur. cryst., Natr. pyrophosphoric. pur. sicc. und Natr. pyrophosphoric. fusum. Sie werden aus dem phosphorsauren Natrium hergestellt und können diejenigen Verunreinigungen enthalten, welche im Natr. phosphoric. des Handels (siehe dieses S. 205) vorkommen.

Natrium sulfurat. (hydro-sulfurat.)

(und Kalium sulfurat.)

a) Natrium sulfurat. (hydro-sulfurat.) solut.

(Natriumsulfhydrat (NaSH. Molecular-Gew. = 56).

Schwefelnatrium (Na_2S. Molecular-Gew. = 78)*)).

Klare, farblose Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, wobei sich kein gefärbter Niederschlag abscheidet.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften der Farblosigkeit zeigen, dass das Präparat frei von *Polysulfiden* ist. Beim Vermischen der Schwefelnatriumlösung mit Säure soll kein gefärbter Niederschlag entstehen (Arsen oder Antimon).

Quantitative Bestimmung.

Man bestimmt das Schwefelnatrium nach der im Abschnitte über Schwefelammonium angegebenen Methode. Eine andere Methode, welche hier und bei allen Schwefelverbindungen, deren Schwefelgehalt in Form von Schwefelwasserstoff gebracht werden kann, anwendbar ist, besteht darin, dass man das gewogene Schwefelnatrium mit überschüssiger titrirter Lösung von Liquor Kali arsenicosi zusammenbringt und nun tropfenweise Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zusetzt. Dabei wird der Schwefel des Schwefelnatriums als Schwefelarsen gefällt. Durch Titration eines bestimmten Theiles der über dem Schwefelarsen befindlichen Flüssigkeit mit Jodlösung untersucht man alsdann, wie viel von dem Arsenit zur Bindung des Schwefels verbraucht wurde und berechnet daraus den Schwefelgehalt im Schwefelnatrium. Die Methode ist in den Lehrbüchern der Titrirmethode beschrieben, siehe u. A.: Rieth, Volumetrische Analyse 1883, S. 118.

Anwendung.

In der qualitativen und quantitativen Analyse dient die Natriumsulfhydrat- oder die Schwefelnatriumlösung zur Trennung des

*) Ueber die Verschiedenheiten dieser Verbindungen siehe unter Anwendung S. 209.

Schwefelkupfers von Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn. In der Maassanalyse benützt man eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium zur Bestimmung des Kupfers, des Zinks und einiger anderer Metalle.

Man stellt die Lösung des Natriumsulfhydrats her, indem man reine Natronlauge (1,15 spec. Gew.) mit Schwefelwasserstoff sättigt. Vermischt man die gesättigte Lösung mit ebenso viel Natronlauge, als zur Bereitung derselben angewandt wurde, so ist in der Lösung **Schwefelnatrium** ($\mathbf{Na_2S}$) enthalten. (Ebenso verhält es sich bekanntlich mit dem Schwefelammonium; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung enthält das Ammoniumsulfhydrat, durch Zumischen von mehr Ammoniak zu dieser Lösung entsteht Schwefelammonium $(NH_4)_2S$.

Für die meisten analytischen Zwecke ist es besser, an Stelle der Sulfhydratlösung eine Schwefelnatriumlösung zu nehmen. Man kann z. B. die für die maassanalytische Zinkbestimmung nothwendige Schwefelnatriumlösung wie folgt bereiten: 600 ccm reine Natronlauge von ca. 1,15 spec. Gew. werden mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt, dann setzt man von derselben Natronlauge zu, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Schliesslich wird die Lösung verdünnt und auf eine Zinklösung von bekanntem Gehalte gestellt.

b) Natr. sulfurat. (hydro-sulfurat.) cryst.

Auch das krystallisirte Schwefelnatrium, **Natrium sulfurat. crystallisat. pur.**, $\mathbf{Na_2S + 9\,H_2O}$, ferner das **Natrium hydrosulfurat. cryst. pur.**, $\mathbf{NaHS + 6\,H_2O}$, finden bisweilen in der Analyse Anwendung. Beide Präparate werden aus der Lösung des Schwefelnatriums bzw. des Natriumsulfhydrats in schönen Krystallen gewonnen. Man prüft die Krystalle, wie oben für die Lösung angegeben wurde. Die Krystalle des $Na_2S + 9\,H_2O$ sind farblos oder schwach röthlich.

Handelssorten.

Neben dem reinen Schwefelnatrium kommt das rohe Schwefelnatrium in den Handel. Dasselbe wird für technische Zwecke u. A. in der Gerberei und in der Bleicherei gebraucht. Das Schwefelnatrium verwandelt sich an der Luft langsam in schwefelsaures Natrium.

Kalium sulfuratum.

Das **Schwefelkalium** dient zu manchen analytischen Zwecken. Eine Lösung dieses Salzes wird aus Kalilauge und Schwefelwasserstoff wie die Lösung des Schwefelnatriums erhalten. Festes Schwefelkalium, Hepar sulfuris, muss durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Schwefel mit 2 Th. reiner Pottasche hergestellt werden. Diese reine Schwefelleber besteht aus leberbraunen Stücken oder Körnern, welche klar in *Wasser löslich sind* oder doch beim Lösen nur einen geringen Rückstand hinterlassen. Die wässerige Lösung entwickelt beim *Uebersättigen mit Essigsäure* reichlich Schwefelwasserstoff.

Natrium wolframic. puriss.

(und Cadmium borowolframic.).

Natr. wolframic. puriss.

Wolframsaures Natrium · ($Na_2WO_4 + 2\,H_2O$.
Molecular-Gew. = 330).

Farblose Krystalle, welche klar in Wasser löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Chlorid und Sulfat: Die Lösung (1 : 20) wird mit Salpetersäure gekocht, filtrirt, und zu einem Theil des Filtrats einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es tritt nur geringe Trübung ein. Der andere Theil des Filtrats wird mit Lösung von Chlorbarium versetzt, wonach sich ebenfalls nur schwache Trübung zeigt.

Quantitative Bestimmung.

Man zersetzt das Salz durch Salzsäure, verjagt dieselbe bei 120—125° C. vollständig, löst das entstandene Chlormetall in Wasser, filtrirt, wäscht die Wolframsäure mit verdünnter Salpeterlösung aus und bestimmt die Wolframsäure nach dem Auswaschen der Salpeterlösung mittelst salpetersäurehaltigen Wassers gewichtsanalytisch.

Anwendung.

Das Salz dient zur Herstellung des phosphorwolframsauren Natriums (siehe Acid. phospho-wolframic. S. 37) und zur Herstellung des borwolframsauren Cadmiums, **Cadmium borowolframic.**

Die Lösung des letzteren (gesättigt = *3,28 spec. Gew.*), welche eine strohgelbe Farbe zeigt, wird bei mineralogischen Untersuchungen zur mechanischen Trennung gemengter Mineralien gebraucht.

Handelssorten.

Natrium wolframic. kommt in sehr verschiedener Form in den Handel. Die billigen und geringprocentigen technischen Sorten zeigen gewöhnlich starken Gehalt an Chlornatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natrium. Ich habe in einer Probe 30 Proc. kohlensaures Natrium (auf wasserhaltige Soda berechnet) gefunden. Das bessere Präparat, welches auch für analytische Zwecke genommen wird, soll höchstens schwach alkalische Reaction zeigen.

Cadmium borowolframic.

Siehe bei Natr. wolframic. unter Anwendung.

Nessler's Reagens.

Siehe unter Hydrarg. bichlorat. (S. 124.)

Nitroso-β-Naphtol.

Nitroso-Beta-Naphtol ($C_{10}H_6.(NO)OH$. Molecular-Gew. = 173).

Orangebraune Krystalle, welche bei 109,5° C. schmelzen und in Aether und heissem Alkohol leicht löslich sind.

Das Nitroso-β-Naphtol findet in der quantitativen Analyse bei der Trennung der Metalle Verwendung. (G. v. Knorre, D. chem. Ges. Ber. 1887, *20*, 283.)

o-Nitrobenzaldehyd.

$(C_6H_4<\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix}$. Molecular-Gew. = 151.)

Hellgelbe Nadeln, welche bei 46° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

E. Lüdy benutzt eine alkoholische Lösung dieses Körpers beim Nachweis des Harnstoffs. (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 221.)

Nitrophenol.

Nitrophenol ($C_6H_4(OH)NO_2$. Molecular-Gew. = 139.)

Nitrophenol (Ortho) besteht aus gelben Nadeln, welche bei 45° C. schmelzen.

Nitrophenol (Para) besteht aus farblosen, bei 112° C. schmelzenden Nadeln.

Das Nitrophenol ist von C. W. Teeter zum Nachweis des Kaliums vorgeschlagen worden. (Amer. Drugg. 1887, *16*, S. 81 aus Rep. d. Chem.-Ztg. 1887, S. 143.) Nach Langbeck (Chem. Centralbl. 1881, S. 387) ist das Nitrophenol ein scharfer Indicator für Alkalimetrie.

Palladium metallic.

(und Palladiumsalze).

Palladium metallic.

Palladium (Pd. Atom-Gew. = 106,3).

Das Palladium ist in dem Aussehen, in Glanz und in der Geschmeidigkeit dem Platin ähnlich. Palladiumschwamm (Mohr) ist eine graue, schwammige Masse. Das compacte Metall ist in Königswasser löslich; Palladiumschwamm löst sich auch in Salzsäure bei Luftzutritt auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Unterscheidung des Palladiumblechs von Platinblech: Bringt man auf Palladiumblech einen Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol und lässt an der Luft freiwillig verdunsten, so wird das Palladium an dieser Stelle schwarz; durch Glühen verschwindet die schwarze Farbe wieder. Bei gleicher Behandlung eines Platinbleches entsteht kein Fleck.

Kupfer, Eisen etc.: Man übersättigt die möglichst säurefreie Salpetersalzsäurelösung von Palladium mit Ammoniak, bis das fleischrothe Palladiumchlorür-Ammoniak wieder gelöst ist, und leitet Salzsäuregas ein, wobei das Palladium als gelbes Palladiumchlorür-Ammoniak niederfällt, während Eisen und Kupfer in Lösung bleiben.

Das gelbe Palladiumsalz hinterlässt beim Glühen Palladiumschwamm. Aus der Mutterlauge scheidet Zink die noch vorhandenen Spuren Palladium zugleich mit Kupfer ab (Rössler). Man kann auch die salpetersalzsaure Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisiren und nun durch Quecksilbercyanid das Palladium zugleich mit dem Kupfer fällen. Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und in Salpetersäure gelöst. Wird diese Lösung alsdann mit kohlensaurem Natrium beinahe neutralisirt und mit ameisensaurem Kalium und etwas Essigsäure gekocht, so scheidet sich das Palladium in grossen glänzenden Blättern ab, während das Kupfer gelöst bleibt. Die Gegenwart des Kupfers im Palladium zeigt sich übrigens schon an einer grünlichen Färbung des mit Quecksilbercyanid erhaltenen Niederschlages; reines Cyanpalladium bildet einen gelblichweissen Niederschlag.

Quantitative Bestimmung.

Man verfährt wie unter „Prüfung auf Verunreinigungen" angegeben ist oder man fällt das Palladium als Jodpalladium, wäscht den Niederschlag aus und verwandelt ihn durch Glühen in metallisches Palladium. Die Methoden sind in Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 348 und 481 und in Mohr, Titrirmethoden, 6. Aufl., S. 417 näher beschrieben.

Anwendung.

Das schwammige Palladium (Palladiummohr) findet in der Gasanalyse zur Scheidung des Wasserstoffs aus Gasgemischen, sowie zur Verpuffung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff Anwendung. Ueber die Verwendung des Palladiums (Draht) zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in der Luft siehe Coquillion, Chem. Centralblatt 1878, S. 104.

Palladiumasbest, d. h. mit metallischem Palladium überzogener Asbest, findet ebenfalls zur Absorption des Wasserstoffs Verwendung.

Handelssorten.

Das Handelspalladium enthält häufig etwas Eisen und Kupfer. Neben dem reinen Palladium in verschiedener Form finden sich Legirungen dieses Metalles mit Silber, Gold und Kupfer etc. unter dem Namen „Palladium en chaux" im Handel. Dieselben werden bei der Uhrenfabrikation verwendet.

Palladiumsalze.

Von den Salzen des Palladiums finden folgende für analytische Zwecke Anwendung:

Palladium chloratum, Palladiumchlorür, $PdCl_2$. Dasselbe bleibt beim Verdunsten der Lösung des Metalls in Königswasser zurück und bildet eine dunkelbraune, zerfliessliche Masse. Eine Lösung von Palladiumchlorür, **Palladium chlorat. solut.** (5 g Metall in 100 ccm) kommt ebenfalls in den Handel. Die Lösung des Palladiumchlorürs ist ein Reagens für verschiedene Gase (Leuchtgas und Kohlenoxyd) und besonders für Jod. Sehr zweckmässig benutzt man häufig an Stelle des Palladiumchlorürs als Reagens das **Natrium-Palladiumchlorür** bez. dessen Lösung (1 Th. $PdCl_2 + 2\,NaCl$ in 12 Th. Wasser gelöst). Das Natrium-Palladiumchlorür, $PdCl_2 + 2\,NaCl$, ist ein rothes, zerfliessendes, in Wasser und in Alkohol lösliches Salz. Was die Untersuchung der Palladiumsalze betrifft, so kann man deren Gehalt leicht durch Titriren oder Fällen der verdünnten Lösungen mit Jodkaliumlösung bestimmen (siehe oben unter Palladium).

Palladium nitricum, salpetersaures Palladiumoxydul, $Pd(NO_3)_2$, entsteht durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure, welche etwas salpetrige Säure enthält. Es ist ein braunes, zerfliessliches Salz, welches sich in Folge eines stets vorhandenen Gehaltes an basischen Salzen trübe in Wasser löst. Die wässerige Lösung, besonders die verdünnte, lässt nach und nach alles Palladium als basisches Salz fallen. Es findet zur quantitativen Trennung von Chlor und Jod Verwendung. Untersuchung wie bei Palladium chlorat. Charakteristisch für dieses Palladiumsalz wie überhaupt für das Palladium ist der schwarzbraune Niederschlag von Jodpalladium, welchen die Auflösung des Metalles mit Jodkalium giebt.

Phenacetolin.

Siehe S. 102.

Phenolphthaleïn.

Siehe S. 101.

Phenylhydrazin. pur.

Phenylhydrazin ($C_6H_8N_2$. Molecular-Gew. = 108).

Farblose, ölige, schwach aromatische Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt, bei 23° wieder schmilzt und bei 233° siedet. Das Phenylhydrazin ist ein Reagens auf Zucker. (Vergl. Schwarz, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 380.)

Phloroglucin.

Phloroglucin ($C_6H_6O_3 + 2H_2O$). Molecular-Gew. = 162).

Weisses oder schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver. Verliert sein Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger, nämlich bei 200 bis 209°. (Bayer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. *19*, S. 2186.) Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Prüfung auf Verunreinigungen und Quantitative Bestimmung.

Untersuchung auf *Schmelzpunkt* und *Löslichkeit* und Beurtheilung des *Aussehens* genügen zur Unterscheidung guter und unreiner Präparate.

Anwendung.

Phloroglucin ist ein Reagens auf Lignin. Ueber den Nachweis des Holzstoffes im Papier mit Phloroglucin siehe Chemiker-Zeitung 1887, S. 1181.

Ueber die Farbenreactionen des Phloroglucins sowie über die **Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen** im Allgemeinen siehe Emil Nickel, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 244ff. Ueber die Farbenreactionen einiger ätherischer Oele siehe Ihl, Pharm. Ztg. 1889, S. 166.

Handelssorten.

Das Phloroglucin des Handels ist häufig mit Diresorcin verunreinigt und hat einen zu hohen Schmelzpunkt. (Diresorcin schmilzt bei 310°.)

Picrocarmin.

Das Picrocarmin ist ein Tinctionsmittel, welches bei mikroskopischen Untersuchungen Verwendung findet. Nach Ranvier benutzt man eine Lösung des Ammonium-Picrocarminats. Nach L. Gedölst besitzt das Natrium-Picrocarminat vor dem Ammoniumsalze sehr wesentliche Vortheile. Gedölst giebt zur Herstellung einer sehr brauchbaren **Natrium-Picrocarminatlösung** eine Vorschrift. (Rep. d. Chem. Ztg. 1887, S. 97.)

Platina.

Platin (Pt. Atom-Gew. = 194,3).

Das compacte Metall ist von silberweisser Farbe mit einem Stich in's Graue. Der Platinmohr, höchst fein zertheiltes Platin, ist von schwarzer Farbe. Der Platinschwamm, welcher durch Glühen von Platinsalmiak erhalten wird, ist mattgrau. Das Platin löst sich in Königswasser.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung.

Man löst das Platin in Königswasser und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende Chlorid wird in einem Porzellantiegel durch starkes Glühen in Platinschwamm verwandelt, und diesen behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, wobei nur *Spuren in Lösung* gehen dürfen. (Siehe auch Platina chlorat.)

Man kann das Chlorid auch mit Salmiak fällen und den erhaltenen Platinsalmiak durch Glühen in Metall überführen, welches gewogen wird. Ist der Platinschwamm iridiumhaltig, so bleibt das Iridium beim wiederholten Behandeln mit durch 4—5 Vol. Wasser verdünntem Königswasser zurück.

Platingeräthe prüft man auf ihre Brauchbarkeit, indem man in denselben nach einander und nach jedesmaligem Reinigen die stärksten und reinsten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) kocht und alsdann untersucht, ob diese Säuren nichts aus dem Platin aufgenommen haben, d. h. beim Verdunsten keinen wesentlichen Rückstand hinterlassen.

Anwendung.

Das Platin dient zur Herstellung der Platingeräthe und wird in Form von Platinmohr als Oxydationsmittel in der organischen Chemie und in der Elementaranalyse bisweilen an Stelle des Kupferoxydes gebraucht.

Handelssorten.

Das meiste Platin des Handels enthält wenig Iridium, wodurch seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Geräthen nicht beeinträchtigt wird. Häufig sind im Platin auch deutliche Spuren Kupfer und Eisen zugegen.

Platina chlorata sicc. pur.

Wasserstoffplatinchlorid, gewöhnlich Platinchlorid genannt ($PtCl_4 + 2\,HCl + 6\,H_2O$. Molecular-Gew. = 537,3).

Rothgelbe, trockene, krystallinische Masse, welche mit Wasser eine tief, aber rein gelbe Lösung giebt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit in Alkohol: 1 g Platinchlorid löst sich klar in 10 ccm Alcohol. absol.

Anmerkung. Platinchlorid, welches beim Lösen in Alkohol einen erheblichen grüngelben Bodensatz zeigt und daher wahrscheinlich chlorürhaltig ist, habe ich im Handel verschiedentlich angetroffen. Ein solches Präparat, das sich gewöhnlich auch mit sehr dunkelbrauner Farbe in Wasser (1 : 10) löst, während die Lösung des guten Präparates heller ist, muss beanstandet werden. Die rothe Farbe der Lösung des Platinchlorids kann auch durch die Gegenwart von Iridium bedingt sein.

Glührückstand: 2 g Platinchlorid werden stark geglüht, der rückständige Platinschwamm wird mit verdünnter Salpetersäure (5 ccm Salpetersäure, 1,20 spec. Gew. + 20 ccm Wasser) auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde digerirt; alsdann filtrirt man, dampft das Filtrat ein und glüht, wobei nur wenige (höchstens 4—5) mg Rückstand verbleiben dürfen.

Anmerkung. Spuren von Rückstand sind auch nach Hager (Handbuch der pharm. Praxis) unvermeidlich und stammen aus den Gefässen, in welchen das Platin mit der starken Säure gelöst wird.

Quantitative Bestimmung.

Siehe unter Platina S. 216.

Anwendung.

Das Platinchlorid dient zum Nachweis und zur Bestimmung des Kaliums und des Ammoniums. Platinchloridlösung (neutrale) dient auch als Gruppenreagens auf Alkaloide.

Handelssorten.

Siehe oben die Anmerkungen.

Plumbum aceticum puriss.

Essigsaures Blei ($Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Molecular-Gew. = 378).

Farblose, glänzende, durchscheinende Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Erden und Alkalien etc.: Man löst 5 g essigsaures Blei in ca. 100 ccm Wasser und fällt aus dieser Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird eingedampft und geglüht, wobei höchstens Spuren von Rückstand verbleiben dürfen.

Kupfer und Eisen: Man löst 2 g essigsaures Blei in ca. 40 ccm Wasser, fällt das Blei mit Ammoniak und lässt den Niederschlag absetzen; dieser Niederschlag muss rein weiss (nicht gelblich) sein und die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit soll sich farblos (nicht bläulich) zeigen.

Chlor: Die Lösung 1 : 30 zeigt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Veränderung.

Salpetersäure: Die Lösung 1 : 30, welche mit einem Tropfen verdünnter Indigolösung schwach blau gefärbt wurde, darf diese Färbung auf Zusatz von $^1/_2$ Volumen conc. Schwefelsäure nicht verlieren.

Quantitative Bestimmung.

Man bestimmt das Blei als schwefelsaures Blei (Fällung mit Schwefelsäure) oder als Schwefelblei (Fällung mit Schwefelwasser-

stoff). Ueber die Untersuchung des essigsauren Bleis siehe auch Fresenius, Anleitung zur quantit. Analyse, 6. Aufl. Bd. 2, S. 485 ff.

Anwendung.

In der Analyse anorganischer Körper wird das essigsaure Blei zum Nachweis und zur Bestimmung der Chromsäure und der Molybdänsäure gebraucht. Bei der Untersuchung von Pflanzensäften dient es zur Fällung der Gerbstoffe und der färbenden Substanzen, ferner zur Fällung gewisser organischer Säuren, z. B. der Aepfelsäure und Oxalsäure. An Stelle des essigsauren Bleis verwendet man häufig das basisch essigsaure Blei, den Bleiessig, **Liquor Plumbi subacetici**, welcher durch geeignetes Digeriren einer Lösung von essigsaurem Blei mit Bleioxyd erhalten wird.

Handelssorten.

Neben dem reinen essigsauren Blei findet sich im Handel das gereinigte und das rohe Salz. Letzteres Präparat unterscheidet sich schon durch das Aussehen vom reinen essigsauren Blei, es ist gelblich oder bläulich gefärbt und enthält Eisen, Kupfer und Alkalien.

Plumbum chromicum pur.

Chromsaures Blei (CrO_4Pb. Molecular-Gew. = 323*).

Gelbbraunes, schweres Pulver oder braune kleine Stückchen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Organische Substanzen: Das chromsaure Bleioxyd darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln.

Wasserlösliche Stoffe: 5 g des Präparates werden mit warmem Wasser geschüttelt; man filtrirt das Wasser ab und dampft ein, wobei kein Rückstand verbleiben darf.

Quantitative Bestimmung.

Nach Mohr (Titrirmethode, 6. Aufl., S. 771) ist zur Bestimmung der Chromsäure im chromsauren Blei folgender Gang zweckmässig: „Das abgewogene chromsaure Blei wird, nachdem es zu

*) Ueber die Zusammensetzung des chromsauren Bleis siehe auch unter Handelssorten.

feinstem Pulver zerrieben ist, mit einer abgewogenen Menge Eisendoppelsalz und etwas Wasser in eine Kochflasche gebracht und zugleich eine ansehnliche Menge dicke Glasperlen beigegeben. Man schüttelt tüchtig um, damit das Chromgelb zu einem feinen Schlamme vertheilt wird; dann fügt man Salzsäure und Wasser hinzu und verschliesst die Flasche mit einem Kautschukventil. Man bringt dieses Gemenge rasch zum Kochen, um alle Luft zu verdrängen, und stellt das Glas in ein Sandbad, um es nach Bedürfniss lange genug erwärmen zu können. Da die Zersetzung nur langsam vor sich geht, so war der Ausschluss der Luft nothwendig, ohne welchen auch Eisenoxydul sich auf Kosten der Luft oxydirt haben würde. Am Boden des Glases erkennt man, ob noch unzersetztes Chromgelb vorhanden ist. Das ausgeschiedene Chlorblei zeigt in der Eisenchloridlösung auch eine gelbliche Farbe, die aber leicht von der des Chromgelbs zu unterscheiden ist. Wenn Alles aufgeschlossen und zersetzt ist, kühlt man ab, verdünnt die Flüssigkeit in einem Becherglase, in das man zugleich die Glasperlen abspült, und titrirt das übriggebliebene Eisensalz mit Chamäleon oder chromsaurem Kalium zurück. 1 g chromsaures Blei wurde in dieser Art mit 4 g Eisendoppelsalz digerirt, verdünnt und erforderte 7,2 ccm empirischer Chamäleonlösung zu bleibender Röthung. Die 4 g Eisendoppelsalz enthalten $= \frac{4}{7} = 0{,}591$ g Fe; davon gehen ab die 7,2 ccm Chamäleonlösung mit 0,072 g Fe; es bleiben also 0,519 g Fe und diese mit 1,926 multiplicirt geben 0,996 g Chromgelb statt 1 g.“ Vor der Untersuchung wird das chromsaure Blei bei 100° C. getrocknet.

Will man ausser der Chromsäure auch das Blei bestimmen, so zersetzt man das Salz mit conc. Salzsäure und Alkohol, versetzt die erkaltete Flüssigkeit mit mehr Alkohol, sammelt das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter, wäscht mit Alkohol aus und wägt nach dem Trocknen.

Anwendung.

Das chromsaure Blei wird in der Elementaranalyse zur Verbrennung von schwer verbrennlichen und von schwefelhaltigen Körpern gebraucht. Bei Verbrennung sehr schwer verbrennlicher Substanzen setzt man dem chromsauren Blei zweckmässig $^1/_{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kalium zu.

Handelssorten.

Das chromsaure Blei kommt für technische und für analytische Zwecke in den Handel. Für technische Zwecke, als Farbe, benutzt man das neutrale chromsaure Blei, Chromgelb, ferner das basische chromsaure Blei, Chromroth, und ein Gemisch von basischem und neutralem chromsauren Blei, das Chromorange.

Die Farbe ist je nach der Herstellungsweise bei dem basischen Salze dunkel zinnoberroth bis matt mennigroth, bei dem neutralen Salze citronengelb bis rothgelb, und nach dem Schmelzen dunkelbraun.

Die Chromfarben des Handels sind bisweilen mit Thon, Schwerspath, Bleisulfat, Gyps und Kreide verfälscht.

Für analytische Zwecke gelangt das Plumb. chromic. pur. fus. und pur. pulv. in den Handel. Man stellt es durch Schmelzen des reinen neutralen Salzes her. Da sich das neutrale Salz, wenn es über den Schmelzpunkt hinaus geglüht wird, in ein Gemisch von Chromoxyd und basischem Salz zersetzt, so enthält das geschmolzene chromsaure Blei fast immer basisches Salz.

Was die Verunreinigungen des zur Elementaranalyse dienenden chromsauren Bleis anbelangt, so wurde von H. Ritthausen und von N. N. Lubavin auf einen Kohlensäuregehalt aufmerksam gemacht. (Ztschr. f. analyt. Chemie 1887, S. 629.) Nencki giebt an, er habe in dem von einer chemischen Fabrik Norddeutschlands bezogenen Plumb. chromic. eine absichtliche Verfälschung mit Bleioxyd gefunden. (Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien 1889, No. 11.) Dazu bemerkt der Verfasser dieser Schrift, dass die Methode, nach welcher Nencki die betr. Verfälschung gefunden haben will, unrichtig ist. Nencki hat nämlich das chromsaure Blei mit verdünnter Essigsäure behandelt und schliesst daraus, dass die Essigsäure aus dem Chromat Blei gelöst hat, auf eine Verfälschung mit Oxyd. Bekanntlich giebt aber auch basisches chromsaures Blei an Essigsäure Blei ab und da basisches Salz sehr leicht im chromsauren Blei vorkommen kann, so kann man daraus, dass ein Bleichromat Blei an Essigsäure abgiebt, nicht auf eine Verfälschung des Chromats mit Bleioxyd schliessen.

Zu dem sicheren Nachweis einer Verfälschung wird am besten die quantitative Bestimmung des Bleis und der Chromsäure dienen, welche der Verfasser oben angegeben hat. Bezüglich des besonderen Nachweises von Gyps, Schwerspath etc., welche, wie oben schon betont, als Beimengung der Chromfarben des Handels vorkommen

können, siehe die Handbücher der techn.-chem. Untersuchungen, u. A. Böckmann, 1888, S. 345.

Der Verfasser dieser Schrift hat Plumb. chromic. pur. der verschiedensten Fabriken untersucht, ohne irgend welche Verfälschung zu finden; verschiedene Präparate waren indessen wenig sorgfältig hergestellt und entwickelten beim Glühen Kohlensäure.

Plumbum hyperoxydatum puriss.

Bleisuperoxyd (PbO_2. Molecular-Gew. = 239).

Schweres, dunkelbraunes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Chlorid, Kalk, Natron, salpetersaures Blei etc.: 5 g Bleisuperoxyd werden mit ca. 60 ccm Wasser und wenig verdünnter Salpetersäure gekocht und die Flüssigkeit abfiltrirt; ein Theil des Filtrates darf auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung geben; ein anderer Theil soll nach dem Eindampfen höchstens Spuren Rückstand hinterlassen. Der Rückstand wird auf Kalk und auf Blei geprüft.

Schwefelsäure: Man digerirt ca. 5 g Bleisuperoxyd mehrere Stunden lang mit einer conc. Lösung von reinem doppeltkohlensauren Natrium, filtrirt und prüft das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Zusatz von Chlorbarium auf Schwefelsäure.

Mangan: Man erwärmt etwas von dem Bleisuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure bis zu vollständiger Zersetzung und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser und einer neuen Menge Superoyxd. Bei erneutem Erwärmen erhält man dann eine rothe Lösung von Uebermangansäure, wenn Mangan vorhanden ist.

Anmerkung. L. de Koninck (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 4) macht darauf aufmerksam, dass es zum Nachweis des Mangans, welches als Superoxyd im Bleisuperoxyd vorhanden ist, nicht genügt, die Probe mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, sondern dass oben angegebene Prüfung auszuführen ist.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe wird nach Ebell (Chem. Ind. 1886, S. 129) am zweckmässigsten nach der Jodmethode wie folgt ausgeführt: In einem Kölbchen werden 0,5 g Bleisuperoxyd mit Wasser übergossen, gut

aufgeschlemmt, dann concentrirte Salzsäure im grösseren Ueberschuss zugefügt, der Kolben mit durchbohrtem Gummipfropfen und vorgelegtem, mit Jodkalium gefülltem Varrentrapp'schen Kugelapparat verschlossen und mässig erwärmt. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorblei, $PbCl_4$, nur geringe Spuren Chlor gelangen in die Jodkaliumlösung. In das Kölbchen lässt man rückwärts die Jodkaliumlösung aus der Vorlage, nachdem das erstere in etwas kaltem Wasser gekühlt ist, zurückfliessen. Es scheidet sich das Jod ab und dieses lässt sich, nach der Verdünnung auf etwa 300 ccm im Becherglase, mit Hyposulfid direct titriren.

Ueber andere Methoden zur Bestimmung des PbO_2 siehe Ebell, Repert. analyt. Chemie, Bd. *6*, S. 141—143.

University of

Anwendung.

Man verwendet das Bleisuperoxyd in der qualitativen Analyse zum Nachweis des Mangans. In der Elementar-Analyse wird es bei Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen gebraucht. (In dem Bleihyperoxyd findet sich nach dem Verbrennen der Schwefel der Substanz in Gestalt schwefelsauren Bleioxydes.)

Nach Vortmann (Chem. Ind. 1886, S. 154) ist das Bleisuperoxyd ferner zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom geeignet. Ueber die Farbenreaction, welche gewisse Alkaloide mit Bleisuperoxyd geben, siehe Ihl, Chem.-Ztg. 1889, S. 95.

Handelssorten.

Neben dem reinen Bleisuperoxyd findet sich im Handel das rohe, in der Zündwaarenfabrikation in Anwendung kommende Bleisuperoxyd. Dieses enthält häufig erhebliche Mengen salpetersaures Blei; man wendet es meist in feuchtem Zustande an, wie es durch Zersetzen von Mennige mit Salpetersäure erhalten wird.

Plumbum metallic. puriss.

Blei (Pb. Atom-Gew. = 207).

Bläulich graues, glänzendes Metall. Sehr weich und dehnbar. Schmelzpunkt 334°. In verdünnter Salpetersäure ist das Blei leicht löslich.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Untersuchung.

Der Gang zur vollständigen chemischen Untersuchung des Bleis findet sich in Fresenius, quantit.-chem. Analyse, 6. Aufl., 2, S. 476 ff. und in Classen, qualit.-chem. Analyse, 3. Aufl., S. 200 beschrieben.

Anwendung.

Das Metall wird in der Analyse selten, u. A. bei hütten-technischen Untersuchungen verwendet.

Handelssorten.

Man unterscheidet im Handel hauptsächlich zwischen dem sehr reinen Weichblei und dem weniger reinen Hartblei. Das Hartblei zeigt einen ziemlich hohen Antimongehalt (2—6 Proc. Antimon). Das Weichblei enthält nach Fresenius (l. c.) 99,96 bis 99,99 metallisches Blei.

Für besondere Zwecke (zum Entsilbern) gelangt das „Plumb. metallic. silberfrei" in den Handel.

Plumbum oxydatum puriss.

(und Bleiglätte und Mennige).

Plumb. oxydat. puriss.

Bleioxyd (PbO. Molecular-Gew. = 222,4).

Das reine Bleioxyd ist ein citronengelbes oder röthlich gelbes Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kohlensäure, Kupfer, Thonerde und metallisches Blei etc.: 2 g werden im Reagensglase mit 5 ccm Wasser übergossen, dann nach und nach Essigsäure im Ueberschuss zugefügt, wobei eine Entwickelung von Kohlensäure nicht stattfindet. Die auf diese Weise erhaltene Lösung ist klar oder nur wenig trübe und zeigt keinen erheblichen Bodensatz. Die essigsaure Lösung wird mit Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei zeigt nach Zusatz von Ammon im Ueberschuss keine Abscheidung von Thonerdeflocken und keine blaue Färbung. Auf Zusatz von oxalsaurem Ammon zu dieser Flüssigkeit darf nur eine geringe Trübung entstehen.

Salpetersäure und Chlor: Wird die Lösung des Bleioxydes in verdünnter Essigsäure mit einem Tropfen Indigolösung schwach blau gefärbt und nun conc. Schwefelsäure zugefügt, so darf die blaue Färbung nicht verschwinden. Die mit verdünnter Salpetersäure hergestellte Lösung (1 : 30) des Bleioxydes darf durch Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Quantitative Bestimmung.

Man löst das Bleioxyd in verdünnter Essigsäure und fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag von Schwefelblei wird ausgewaschen, getrocknet, im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelpulver geglüht und gewogen. Näheres über die Ausführung dieser und sonstiger Methoden zur Bestimmung des Bleis siehe u. A. in Fresenius, Anleitung zur quantit.-chem. Analyse, 6. Aufl., *1*, S. 311 ff. Den Gang der Untersuchung der Bleioxyde des Handels beschreibt Fresenius, l. c. *2*, S. 484.

Anwendung.

Man verwendet das reine Bleioxyd bei der Analyse von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen (Fresenius, l. c. *2*, S. 89). Es wird ferner zur Verseifung der Fette gebraucht und dient bisweilen zum Aufschliessen von Mineralien.

Handelssorten.

Es wurden von mir Muster Plumb. oxydat. puriss. verschiedener Bezugsquellen untersucht und mehrfach ein starker Gehalt von kohlensaurem Blei (10—20 Proc.) gefunden. Auch Thonerde und Kupfer kommen häufig darin vor. Manche Präparate sind in Folge eines erheblichen Gehaltes an Mennige von rother Farbe.

Neben dem reinen Bleioxyd kommt das für technische und pharmaceutische Zwecke Verwendung findende Bleioxyd, **die Bleiglätte**, in den Handel. Als Verunreinigungen dieses Präparates sind besonders metallisches Blei, Mennige, Kupfer, kohlensaures Blei und kohlensaures Calcium zu nennen. Salzer (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 26) fand in einer Bleiglätte basisch salpetrigsaures Blei. Diese Glätte war ohne Zweifel als Nebenproduct bei der Nitritdarstellung erhalten worden. E. Reichardt (Rep. d. Chem.-Ztg. 1889, S. 257) fand in einer käuflichen Bleiglätte 14,55 Proc. Schwerspath. Der Gang zur Untersuchung der Bleiglätte, sowie der ebenfalls für tech-

nische Zwecke im Handel befindlichen **Mennige** (Pb_3O_4), findet sich auch in den Handbüchern der Pharm. Chemie ausführlich beschrieben. Bezüglich der Reinheit der käuflichen Mennige mögen an dieser Stelle noch folgende Bemerkungen von R. Frühling (Pharm. Ztg. 1889, S. 148) angeführt werden: „Es gilt als zulässig, dass die für *gröbere Zwecke* (Malfarben, Lacke, Kitte etc.) benutzte Mennige bei der Behandlung mit Salpetersäure und Zucker etwa 10 Proc. unlöslichen Rückstand hinterlassen darf, während die bessere Mennige (für pharmaceutische Zwecke) nur ca. 1 Proc. Rückstand hinterlassen soll. Von 9 untersuchten Mennigeproben hatte eine an unlöslichem Rückstand 2,08 Proc., fünf zwischen 8—10 Proc., eine 17,66 Proc. und zwei zwischen 25 und 27 Proc. Der Rückstand bestand in 6 Fällen aus Thon und feinem Sand, in 3 Fällen aus fein gemahlenem Schwerspath, welcher zweifellos absichtlich zugesetzt worden war. Eine aus einer Apotheke bezogene Probe ergab 1,25 Proc. unlöslichen Rückstand, also etwa die zulässige Grenzzahl."

Siehe über Untersuchung von Mennige und Bleiglätte auch die Pharm. Germ. III.

Minium (Mennige).

Siehe in vorstehendem Abschnitte.

Resorcinum puriss.

Resorcin ($C_6H_4(OH)_2$. Molecular-Gew. = 110).

Farblose Krystalle von kaum merklichem eigenartigen Geruch. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 110 bis 111° C.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: Einige Gramm Resorcin verflüchtigen sich beim Erhitzen vollständig.

Empyreumatische Stoffe, Säuren und Phenol: Die wässerige Lösung des Resorcins soll ungefärbt sein, sie soll Lackmuspapier nicht verändern und darf beim Erwärmen keinen Phenolgeruch verbreiten.

Anmerkung. Nach Schoop (Chem. Ind. 1887, S. 487) sind die gewöhnlichen Verunreinigungen des käuflichen Resorcins Wasser, ferner Isomere und Homologe des ersteren, wie z. B. Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin etc., dann eine harzige Masse und Phenol. Das Resorcin soll sich klar in Wasser lösen. Eine Fällung mit Bleiacetat zeigt die Gegenwart von Brenzcatechin an, Auftreten von

Chinongeruch beim Erwärmen mit Eisenchlorid lässt auf die Anwesenheit von Hydrochinon schliessen. Ist Phloroglucin zugegen, so entsteht mit Fichtenholz Rothfärbung. Um Phenol nachzuweisen, schüttelt Schoop die ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen conc. Natronlauge; es geht hierbei vorzüglich etwa vorhandenes Phenol in Lösung, das man nach Ansäuern der alkalischen Lösung durch den Geruch erkennen kann.

Quantitative Bestimmung.

Prüfung des Aussehens sowie die sonstigen oben angegebenen Prüfungen zeigen meistens hinlänglich die Reinheit des Resorcins. Behufs seiner quantitativen Bestimmung versetzt man eine Lösung von bekanntem Gehalt mit titrirtem Bromwasser und bestimmt das überschüssige Brom durch KJ und $Na_2S_2O_3$. (Degener, Journ. f. prakt. Chemie 220, 322.) Die quantitative Bestimmung kann auch mit Normal-Jodkaliumlösung ausgeführt werden. Siehe darüber P. Schoop, Chem. Industrie 1887, S. 487.

Anwendung.

Das Resorcin wird vielfach für analytische Zwecke angewendet, so als Reagens auf Chloral und Chloroform (Léon Crismer, Pharm. Ztg. 1888, S. 651), als Reagens auf verholzte Zellmembrane (Ihl, Warnecke, Rep. d. Chem.-Ztg. 1888, S. 268), als Reagens auf gewisse ätherische Oele (Ihl, Chem.-Ztg. 1889, S. 264), als Reagens auf Rübenzucker und andere Kohlenhydrate (Ihl, Einwirkung der Phenole auf Zucker, Stärke und Gummiarten, Chem.-Ztg. 1887, S. 2 und S. 19), als Reagens auf Nitrate und auf Nitrite (Liebermann, 1874, Ber. d. chem. Ges.; ferner Gutzkow, Farbenreactionen einiger Phenole und ihre Verwendung für die qualitative Analyse, Pharm. Ztg. 1889, S. 560, ferner Lindo, Resorcin zur Prüfung auf Nitrate, Rep. d. Chem.-Ztg. 1888, S. 288).

Handelssorten.

Das reine Resorcin, Resorcin. puriss. recryst. albiss. oder Resorcin. resublimat. albiss., wird jetzt in sehr schöner Form hergestellt.

Auch das gewöhnliche Resorcin befindet sich ziemlich rein, in wenig gefärbten, trockenen Krystallmassen in dem Handel. Ueber die Verunreinigungen der Handelspräparate siehe oben die Anmerkung.

Rosolsäure.

Siehe Seite 101.

Solutio Indiginis.

Indigolösung.

Intensiv blaue Flüssigkeit.

Die Indigolösung wird zum Nachweis der Salpetersäure sowie zu sonstigen Zwecken (s. S. 231) gebraucht; sie wurde bislang gewöhnlich aus käuflichem Indigo oder aus Indigocarmin hergestellt*). Ueber Indigolösung aus Indigotine oder Indigocarmin siehe den Abschnitt Indigotin Seite 132, ferner S. 231 Anmerkung.

Solutio Quajaci.

Quajakholztinctur.

Dieselbe dient zum Nachweis von Spuren Kupfer und wird auch beim Nachweis von Blutflecken gebraucht.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Spuren Kupfer benutzt man eine blausäurehaltige Quajacholztinctur, welche man erhält durch Digeriren von 5 g Quajacholzspänen mit 100 ccm 50procentigem Alkohol, bis die Lösung rein gelb ist, Filtriren und Versetzen mit 2—3 ccm verdünnter Blausäurelösung. (Chem.-Ztg. 1887, S. 150.)

Solutio Stanni chlorati.

Zinnchlorürlösung.

Blassgelbe, lichtbrechende, stark rauchende Flüssigkeit von mindestens 1,900 spec. Gew.

Die Zinnchlorürlösung dient zum Nachweis des Arsens, siehe Seite 17.

Stannum metallic. pur.

Zinn (Sn. Atom-Gew. = 118).

Fast silberweisses, weiches Metall, welches bei 230° C. schmilzt. Von heisser Salzsäure wird das Zinn als Chlorür gelöst. Conc. Salpetersäure oxydirt es; es entsteht Zinnoxyd, das von der Säure nicht gelöst wird.

*) E. Merck stellt jetzt, veranlasst durch die Beobachtungen von v. Schröder und von J. König (S. 231 dieser Schrift Anmerkung), für analytische Zwecke reine Indiglösung aus Indigotin puriss. her. In 100 Theilen dieser Lösung ist 1 Theil Indigotin puriss. (durch Synthese dargestellt) enhalten.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Reinheit des Zinns giebt sich im Allgemeinen schon in seinem Aeusseren zu erkennen. Je mehr die Farbe desselben silberweiss und je weicher es ist, für desto reiner darf man es halten. Bei der Prüfung ist in erster Linie auf Blei, dann auf Eisen, Zink, Kupfer, Arsen und Antimon Rücksicht zu nehmen.

Man oxydirt einige Gramm des Zinns durch Eindampfen mit Salpetersäure, behandelt das Zinnoxyd mit Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure und erhält so Blei, Zink, Eisen und Kupfer in Lösung, welche in bekannter Weise nachgewiesen werden. Arsen und Antimon entweichen bei dem Behandeln des Zinns mit Salzsäure (Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung) zum Theil als Arsen- bezw. Antimonwasserstoff und können nach der Methode von Marsh erkannt werden.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe geschieht gewichtsanalytisch als Zinnoxyd, SnO_2, oder nach dem Umwandeln in Chlorür maassanalytisch durch Jod in alkalischer Lösung. Die Methoden sind in den Lehrbüchern der quantitativen Analyse ausführlich beschrieben, so die maassanalytische Methode u. A. in Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl., S. 322. Die ausführliche chemische Analyse des Zinns findet sich in Fresenius, quantit.-chem. Analyse, 6. Aufl., 2, S. 546 ff. beschrieben.

Anwendung.

Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wird in der Analyse und in der organischen Synthese als Reductionsmittel angewendet.

Handelssorten.

Das reinste Zinn des Handels ist das ostindische Zinn, Banca-Zinn, es enthält nur Spuren von Verunreinigungen. Auch das englische Kornzinn soll nur $^1/_{10}$ Proc. Verunreinigungen enthalten. Englisches Blockzinn, böhmisches und sächsisches Zinn sind weniger rein.

Nach Fresenius, quantit.-chem. Analyse, 6. Aufl., 2, S. 546, enthält Banca-Zinn 99,90 bis 99,96 Proc. Zinn, während man in Rohzinn oft nur etwa 94 Proc. Zinn findet.

R. Kayser fand in einer Probe Zinn 1,3 Proc. Quecksilber. Dieses Zinn war aus Abfallzinn zusammengeschmolzen und wurde

fälschlich als englisches Zinn in den Handel gebracht. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, Heft 7, S. 196.)

Reines Zinn für analytische Zwecke kommt als Stann. metallic. pur. in bacill. u. granul., Stann. metallic. pur. praecip., pur. pulv. und pur. raspat., ferner als Zinnfolie in den Handel.

Stannum chloratum cryst. pur.

Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\,H_2O$. Molecular-Gew. = 225).

Farblose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Erden und Alkalien: 3 g werden mit 100 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat verdunstet; es verbleiben nur Spuren von Rückstand.

Schwefelsäure: Die Lösung 1 : 100 giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag.

Ammoniak: Das Präparat entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge kein Ammoniak.

Arsen: 2 g werden mit 10 ccm concentrirter reiner Salzsäure einige Minuten gekocht, wobei die Flüssigkeit vollständig klar und farblos bleibt.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe geschieht maassanalytisch mit Jod in alkalischer Lösung. Siehe Stannum metallic. (S. 229).

Anwendung.

Das Zinnchlorür oder eine Zinnchlorürlösung wird u. A. zum Nachweis des Arsens und des Quecksilbers gebraucht. Es dient ferner zur Herstellung einer Normallösung für Kupfer- und Eisenbestimmungen (Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 337 und 330.) und als Indicator bei der maassanalytischen Bestimmung des Zuckers mit Quecksilberlösungen. Die Anwendung des Zinnchlorürs in der Analyse beruht meistens darauf, dass seine Lösung kräftig reducirend wirkt.

Handelssorten.

Das Zinnchlorür des Handels ist in Folge einer theilweisen Oxydation häufig nicht klar in Wasser löslich. Verfälscht wird es bisweilen mit Magnesiumsulfat. Das für technische Zwecke Verwendung findende Zinnchlorür ist fast immer stark schwefelsäurehaltig.

Tannin. puriss.

Galläpfelgerbsäure (Tannin) ($C_{14} H_{10} O_9$ Molecular-Gew. = 322.)

Glänzende, schwach gefärbte, lockere Masse, welche sich in Wasser und in absolutem Alkohol klar löst.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Aschenbestandtheile: 1 g hinterlässt beim Glühen nur Spuren Rückstand.

Löslichkeit: 2 g lösen sich klar in ca. 10 ccm Alkohol, welche Lösung auch durch Zusatz von 10 ccm Aether nicht getrübt wird. Auch die wässerige Lösung des reinen Tannins ist klar.

Quantitative Bestimmung.

Von den vielen Methoden, welche in der Literatur zur Bestimmung des Gerbstoffes vorgeschlagen sind, haben nur diejenigen allgemeinere Anwendung gefunden, welche sich auf die Bestimmung mit Hülfe von Hautpulver gründen. Man ermittelt nach diesen Methoden im gerbstoffhaltigen Materiale zuerst Gerbstoff und Extractivstoffe etc. zusammen, fällt dann mit Hautpulver*) den Gerbstoff und bestimmt im Filtrat die Extractivstoffe etc.; aus der Differenz beider Bestimmungen ergiebt sich der Gerbstoffgehalt. Die praktische Ausführung geschieht nach Hammer in der Art, dass man das spec. Gewicht der Lösung eines gerbstoffhaltigen Materials vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffes mit thierischer Haut bestimmt und aus der Differenz der specifischen Gewichte den Gerbstoffgehalt nach einer Tabelle von Hammer berechnet. Nach Löwenthal-Schröder titrirt man mit Chamäleon unter Zusatz von Indigo**) als Indicator vor und nach der Abscheidung des Gerbstoffs durch Haut.

*) **Hautpulver.** Dasselbe stellt ein fast weisses, wolliges, feines Pulver dar, welches nach den Angaben von v. Schröder aus gereinigter Blösse hergestellt wird.

) **Indigo. Man soll nach v. Schröder eine Lösung von Indigocarmin verwenden. Neubauer und v. Schröder geben an, dass Indigocarminpräparate vorkommen, die zur Titrirung mit Chamäleon ganz unbrauchbar sind, weil am Ende der Reaction die grünliche Nüance nicht in reines Gelb umschlägt, sondern sich röthliche und bräunliche Töne einstellen, welche eine Erkennung des Endpunktes unmöglich machen. Es muss also der richtige Indigocarmin gewählt werden. Auch J. König (Zeitschr. f. angewandte Chemie 1891, S. 108) erhielt unter Anwendung verschiedener Sorten Ingigocarmin bei O-Bestimmungen im Wasser verschiedene Resultate. E. Merck empfiehlt daher für diese Zwecke und für Tanninuntersuchungen eine Indigolösung aus Indigotin puriss. (Siehe S. 228.)

Zweckmässig kann man auch nach B. Weiss (Der Gerber 13, No. 307) gewichtsanalytisch verfahren, indem man in einer gerbstoffhaltigen Lösung die organische Trockensubstanz vor und nach dem Ausfällen mit Haut bestimmt und nun die Differenz als gerbende Substanzen in Rechnung bringt. Bezüglich der näheren Anleitung zur Ausführung der Gerbstoffbestimmungen verweise ich auf die Handbücher der chem.-techn. Untersuchungen, u. A. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen, Berlin 1888, S. 964; Fresenius, Quant.-chem. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., S. 619ff.; ferner auf die besondere diesbezügliche Broschüre: „Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung der einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. Nov. 1883 zu Berlin"; schliesslich auf Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 105ff. und Zeitschr. f. angewandte Chemie 1891. S. 75, worin die bekannten Gerbstoffbestimmungsmethoden besprochen sind.

Anwendung.

Das Tannin dient zum Nachweis des Eisens. Es bildet mit Alkaloiden, Albuminaten und anderen organischen Körpern unlösliche Verbindungen und wird als Gruppenreagens auf Alkaloide benutzt. Mit reinstem Tannin stellt man den Wirkungswerth der Normallösungen für Gerbstoffbestimmungen fest*).

Handelssorten.

Das Tannin kommt als reines Tannin in Form von Stücken, von Körnern, von Pulver und in Form einer lockeren Masse (Tannin. leviss. pur.) von sehr guter Beschaffenheit in den Handel. Auch von dem in grossen Mengen in der Technik zur Verwendung kommenden Tannin, dem Tannin. techn., sind jetzt die besseren theueren Qualitäten sehr gut. Die geringeren billigen Sorten sind gewöhnlich je nach ihrem Preise mehr oder weniger verunreinigt. v. Schröder fand in Tannin. puriss. leviss. des Handels auf trockenen Zustand berechnet (bei 100° C. getrocknet) 95,20 bis 100,00 Tannin (bestimmt nach

*) Bezüglich des Tannins, welches für diese Zwecke benutzt werden soll, giebt J. H. Vogel (Zeitschr. f. angewandte Chemie 1891, S. 69) folgendes an: „Das Tannin muss ganz frei sein von fremden, organischen Substanzen, die in geringer Menge in sehr vielen käuflichen Präparaten enthalten sind. Am bestem reinigt man das Product durch ein oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether." Der Verfasser dieser Schrift bemerkt hierzu, dass die Angabe von Vogel werthlos ist, da bekanntlich das Tannin kein krystallisirbarer, sondern ein amorpher Körper ist.

der Methode von Hammer, also durch Blösse (Hautpulver) fällbares Tannin). Bessere Qualitäten von Tannin. technic. ergaben nach derselben Methode 83,63 bis 91,89 Proc. Tannin (auf das bei 100° getrocknete Tannin. technic. berechnet). Der Wassergehalt der von v. Schröder untersuchten Tanninsorten schwankte zwischen 10,56 und 16,50 Proc.

Tetramethylparaphenylendiamin.

Siehe Seite S. 39.

Thallium nitric. puriss.

Salpetersaures Thalliumoxydul ($Tl NO_3$. Molecular-Gew. = 266).

Mattweisse Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 10 Th. Wasser löslich sind.

Man benutzt eine gesättigte neutrale Lösung des Salzes bei der Trennung des Jodwasserstoffs von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Thalliumpapier wird bisweilen als Indicator bei der Zinkbestimmung durch Titriren mit Schwefelnatrium gebraucht, Thalliumoxydulhydratpapier wird ferner zum Nachweis des Ozons verwendet.

Der Gehalt des salpetersauren Thalliumoxyduls kann nach Nietzki durch Titriren mit Jodkalium bestimmt werden. (Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl., S. 417.)

Thymol puriss.

Thymol ($C_6 H_3 (CH_3) (C_3 H_7) OH$ Molecular-Gew. = 149).

Farblose, glänzende Krystalle, welche bei 50° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Das Thymol wird bisweilen bei Molisch's Zuckerreaction an Stelle des α-Naphtols verwendet. Auch als Reagens auf Coniferin verwendet Molisch das Thymol (Archiv der Pharm. 1887, S. 309).

Schönes Aussehen und richtiger Schmelzpunkt zeigen die Reinheit des Thymols.

Tinct. Lacc. Musci.

Siehe S. 100.

Tropaeolin.

Siehe Seite 101.

Uranium nitric. puriss. cryst.

(und Uran. acetic.)

Uranium nitric.

Salpetersaures Uranoxyd ($N O_3)_2 (Ur O_2) + 6 H_2 O$.
Molecular-Gew. = 504.)

Schöne, grüngelbe, grosse Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung (1 : 20) ist klar und giebt mit Chlorbarium nach einigen Minuten langem Stehen keine Trübung.

Erden: Die Lösung (1 : 20) ist nach Zusatz von Ammon und überschüssigem kohlensauren Ammon klar.

Sonstige Metalle: 5 g werden mit 5 ccm Salzsäure versetzt, auf 100 ccm verdünnt; man erwärmt die Lösung und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei kein Niederschlag entsteht.

Uranoxydulsalz: 1 g in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm Schwefelsäure angesäuert, röthet sich auf Zusatz von 1 Tropfen Normalchamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe).

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Urans kann durch die umgekehrte Operation der Phosphorsäurebestimmung geschehen. Man setzt die freie Säure des Uransalzes durch Zusatz von essigsaurem Natrium in Essigsäure um und titrirt nun mit einer Normallösung von krystallisirtem phosphorsauren Natriumammonium (siehe dieses). Die Methode ist in den Lehrbüchern der quantitativen Analyse, u. A. in Mohr's Titrirmethode, 6. Aufl., S. 489 beschrieben.

Anwendung.

Das Salz dient zur Herstellung einer Normallösung für Phosphorsäurebestimmung.

Handelssorten.

Mit schwefelsaurem Salz und Arsen ist das salpetersaure Uranoxyd des Handels häufig verunreinigt, auch ist meistens etwas Natronsalz oder Ammoniumsalz zugegen. Ueber die Untersuchung einiger Uranpräparate des Handels siehe J. König, Repertor. f. analyt. Chemie 84, No. 11, S. 161.

Uranium acetic. puriss.

Essigsaures Uranoxyd $(C_2 H_3 O_2)_2 (Ur O_2) + 2 H_2 O$. Molecular-Gew. = 426).

Gelbes, in Wasser lösliches Salz.

Dieses Salz wird wie das salpetersaure Uranoxyd geprüft und findet auch dieselbe Anwendung. Gewöhnlich ist etwas basisches Salz vorhanden und soll daher beim Lösen wenig Essigsäure zugesetzt werden.

Xylidin.

Xylidin ($C_8 H_9 NH_2$. Molecular-Gew. = 120,8).

Das technische Xylidin ist ein Gemisch von mehreren Isomeren des Xylidins, es besteht aber hauptsächlich aus Metaxylidin, Siedepunkt 212° und Paraxylidin, Siedepunkt 215°.

Man verwendet dieses Präparat im Gemisch mit Eisessig nach Hugo Schiff (Rep. Chem.-Ztg. 1887, S. 83) als sehr empfindliches Reagens auf Furfurol.

Zincum chloratum pur.

(und Zinc. sulfuric.)

Zinc. chlorat. pur.

Chlorzink ($Zn Cl_2$. Molecular-Gew. = 136).

Weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Löslichkeit: Die Lösung von 1 Th. Chlorzink in 1 Th. Wasser sei klar oder höchstens schwach getrübt; der bei Zusatz von 3 Th. Weingeist entstehende flockige Niederschlag verschwinde durch 1 Tropfen Salzsäure.

Schwefelsäure, fremde Metalle etc.: Die wässerige Lösung (1:10) darf, nach Zusatz von Salzsäure, weder durch Bariumnitratlösung getrübt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser gefärbt werden. 1 g Chlorzink muss mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben, in welcher durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser ein rein weisser Niederschlag entsteht, während das Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand nicht zurücklassen darf.

Anmerkung. Vorstehende Prüfungsmethode ist der Pharm. Germ. III. entnommen.

Quantitative Bestimmung.

Beim reinen Chlorzink genügt die oben angegebene Untersuchung zur Feststellung des Werthes.

Beim rohen Chlorzink, welches viel in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel verwendet wird, bestimmt man das spec. Gew. seiner Lösung und ermittelt daraus den Gehalt; siehe Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungen, Berlin 1888, S. 420.

Anwendung.

Eine Lösung von Chlorzink (1 g Chlorzink in 30 g Salzsäure und 30 g Wasser) wird nach Jorissen als Reagens auf gewisse Alkaloide verwendet.

In der organischen Synthese dient das Chlorzink als Entwässerungsmittel.

Handelssorten.

Neben dem reinen Präparate kommt das rohe Chlorzink in den Handel. Dasselbe besteht aus grauen Stücken, welche rasch Feuchtigkeit anziehen.

Zinc. sulfuric. puriss.

Schwefelsaures Zink ($ZnSO_4 + 7H_2O$ Molekular Gew. = 287).

Farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Dieses Salz wird seltener in der Analyse gebraucht. Es besteht aus farblosen, in Wasser klar löslichen Krystallen; auf fremde Metalle etc. wird es wie das Chlorzink geprüft. Auf Chlor prüft man in der Lösung (1 : 20) mit Silbernitratlösung.

Zincum metallicum

(und Ferrum reductum).

a) Zinc. metallic. puriss.

Zink (Zn. Atom-Gew. = 65,2).

Glänzendes, weisses, wenig in's Bläulichgraue spielendes Metall, welches granulirt, als Pulver und als Stängelchen in den Handel kommt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Arsen: 20 g werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Th. Wasser) im Gange erhalten, bis das Metall zum grössten Theile gelöst ist, was einige Stunden dauert. Es zeigt sich nach Beendigung des Versuchs kein Arsenanflug in der Reductionsröhre.

Eisen, Blei, Kupfer etc.: 10 g werden mit ca. 60 ccm Wasser und 15 ccm conc. reiner Schwefelsäure in einem Fläschchen, das mit Gummiventil verschlossen ist, gelöst; die Lösung zeigt keine oder höchstens unwägbare Spuren ungelöster schwarzer Flocken von Blei etc. Man fügt, wenn das Zink bis auf einige Körnchen gelöst ist, 1—2 Tropfen Normal-Chamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe) hinzu, wodurch deutliche Röthung entsteht. Das Metall ist daher in 10 g frei von Eisen oder enthält nur höchst minimale Spuren desselben.

Zur genauen Bestimmung wird die verdünnte Schwefelsäure ohne Zink ebenfalls mit Chamäleon titrirt.

Anmerkung. Die Eisenbestimmung wird zur Controle auch in der Weise ausgeführt, dass man 10 g Zink in verdünnter Salzsäure löst, das Eisen durch Salpetersäure-Zusatz oxydirt und nun mit Ammon im Ueberschuss fällt; das Eisenoxyd scheidet sich in Form brauner Flocken ab, welche mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen gewogen werden.

Schwefel, Phosphor etc.: Man prüft nach der Methode von Gutzeit, indem man den aus dem Zink mit Säure entwickelten Wasserstoff auf Silbernitratpapier einwirken lässt. Siehe S. 16 dieser Schrift die Anmerkung, ferner S. 240 (Acid. hydrochloric. pur.).

Quantitative Bestimmung.

Bei der Untersuchung des Zinks genügt in der Regel die qualitative Prüfung auf Eisen, Arsen und Blei. Ueber die Methode zur ausführlichen quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen siehe Fresenius, Quantitative chem. Analyse, 6. Auflage, 2. Bd., S. 373 ff.

Anwendung.

Das Zinc. metallic. puriss. dient in der gerichtlich-chem. Analyse zum Nachweis des Arsens und in der quantitativen Analyse zur Reduction des gelösten Eisenoxyds in Oxydul und zur Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen und zur Reduction von Chlorsilber.

Handelssorten.

Erheblich eisenhaltiges und bleihaltiges Zink kommt nicht selten unter der Bezeichnung „Zinc. metallic. puriss." in den Handel.

b) Zincum metallic., absolut arsenfrei.

Metallglänzend. Wird granulirt, in Pulver und in Stängelchen hergestellt.

Arsen: 20 g werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht, und die Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Th. Wasser) im Gange erhalten, bis das Metall zum grössten Theile gelöst ist, was einige Stunden dauert. Es zeigt sich nach Beendigung des Versuchs kein Arsenanflug in der Reductionsröhre.

Quantitative Bestimmung.

Das Präparat soll arsenfrei sein. Ueber die quantitative Untersuchung auf sonstige Verunreinigungen siehe Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. 2, S. 373 ff.

Anwendung.

Das arsenfreie Zink dient zum Nachweis des Arsens mittels des Marsh'schen Apparates.

Handelssorten.

Dieselben geben bisweilen im Marsh'schen Apparat einen Arsenspiegel, trotzdem sie mit der Bezeichnung „arsenfrei" in den Handel kommen.

c) Zinc. metallic. pulv.
(Zinkstaub.)

Graues, feines Pulver, welches ca. 95 Proc. metallisches Zink enthält.

Prüfung auf Verunreinigungen und **Quantitative Bestimmung.**

Zur Beurtheilung der Qualität eines Zinkstaubes genügt die quantitative Ermittelung seines Gehaltes an metallischem Zink. Man kann dieselbe nach Fresenius dadurch ausführen, dass man den Zinkstaub in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löst, den entwickelten Wasserstoff verbrennt, das so entstehende Wasser wägt und für je 1 Aeq. Wasser 1 Aeq. Zink in Rechnung bringt.

Sehr zweckmässig kann man nach Lunge (Chem. Industrie 1885, S. 255) den durch Säuren entwickelten Wasserstoff auch mit Hülfe des Nitrometers messen.

Von sonstigen Methoden, welche zur Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub vorgeschlagen sind, nenne ich hier noch diejenige mit Chromsäure, welche von W. Minor in der Chem.-Ztg. 1890, S. 1142 beschrieben ist.

Anwendung.

Der Zinkstaub findet bei den Salpetersäurebestimmungen nach der Reductionsmethode und zu sonstigen Reductionen Verwendung.

Handelssorten.

Der Gehalt derselben an metallischem Zink ist sehr verschieden und beträgt oft nur ca. 70 Proc. Muspratt (techn. Chemie) führt sogar eine Zinkstaubanalyse auf, welche nur 29 Proc. Zn ergab.

Der Hauptbestandtheil neben dem metallischen Zink ist Zinkoxyd. W. Minor (l. c.) fand in einem Zinkstaub des Handels 86,95 Proc. Zinc. metallic., 1,43 Proc. Cadmium und 0,07 Proc. Eisen. Weitere Analysen siehe Muspratt (l. c.) Bd. 7, S. 1242.

Ferrum reductum puriss.
Eisen (Fe Atom-Gew. = 56.)

Graues, glanzloses Pulver.

Dieses Präparat sowie das gewöhnliche Ferrum pulv. werden im Gemisch mit Zinkstaub zur Salpetersäurebestimmung nach der Reductionsmethode verwendet.

Die quantitative Bestimmung kann ebenso wie beim Zinkstaub ausgeführt werden.

University of

Nachtrag.

Acid. hydrochloric. crud. und **Acid. sulfuric. crud.** (S. 19 und 45). Nach Buchner (Chem. Ztg. 1891, S. 13) enthalten rohe Salzsäure und rohe Schwefelsäure oft bedeutende Mengen Arsen. Eine Bestimmung der arsenigen Säure in einer Probe roher Salzsäure des Handels ergab pro 100 kg Salzsäure 592 g As_2O_3. In 100 kg der rohen englischen Schwefelsäure wurden 131 g As_2O_3 gefunden.

Dott (Pharm. Journ. 1890, S. 475) fand in 50 ccm Schwefelsäure des Handels 0,1565 g As_2O_3. Es sei hierzu bemerkt, dass sowohl die rohe Salzsäure als auch die rohe Schwefelsäure arsenfrei hergestellt werden und zu billigem Preise als „Acid. hydrochloric. crud. arsenfrei“ und „Acid. sulfuric. crud. arsenfrei“ in den Handel gelangen.

Auch die gewöhnliche rohe Schwefelsäure enthält meistens viel weniger Arsen als Buchner angiebt. Für gute rohe Säure wurden nach Chem. Ztg. 1891, S. 43 folgende Zahlen gefunden: In 100 kg Schwefelsäure sind enthalten 0,8 bis 4,4 g Arsen. In 100 kg Salzsäure sind enthalten 0,7 bis 10,4 g Arsen.

Acid. hydrochloric. pur. Prüfung auf Arsen nach Gutzeit (siehe S. 16). Um bei dieser Prüfung nicht einer Täuschung zu verfallen, ist es nach Curtman (Newyorker Pharm. Rundschau 1891, S. 33 oder Pharm. Ztg. 1891, S. 114) nöthig, die Einwirkung des Leuchtgases auszuschliessen. Auch die zu benutzenden Papierstücke, namentlich die dickeren müssen völlig staubfrei sein und dürfen nicht in einem Lokal aufbewahrt werden, in welchem sie Leuchtgas aufnehmen können. Gewöhnliche Papiersorten, welche Holzschliff enthalten, sind ganz unzuverlässig.

Acid. hydrofluoric. fumans (S. 19). Ueber Verunreinigungen der Flusssäure durch Aufbewahren in Hartgummigefässen macht W. Hampe in der Chem. Ztg. 1890 No. 105 Mittheilungen Wird nach Hampe chem. reine Flusssäure in den üblichen Gefäßen aus

Hartgummi aufbewahrt, so wirkt sie nach einiger Zeit auf Chamäleon entfärbend; sie hat organische Substanz aufgenommen, was bei der Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in Silicaten, wozu die Flusssäure Verwendung findet, berücksichtigt werden muss. Aus manchen Hartgummigefässen nimmt die Flusssäure auch kleine Mengen von Alkalien auf, wodurch sie für die Bestimmung der letzteren in Silicaten unbrauchbar wird. (Siehe auch die Anmerkung in dieser Schrift S. 19.) Nach Hampe soll die Flusssäure in Platinflaschen bezogen und aufbewahrt werden. E. Merck hat zum Versandt chem. reiner Flusssäure Platinflaschen verschiedener Grösse herstellen lassen.

Aluminium metallic. Nach Hampe (Chem. Ztg. 1890 No. 97) ist das Verfahren, welches Klemp zur Untersuchung des käuflichen Aluminiums (s. S. 64) angegeben hat, nicht genau, da das Aluminium oft beträchtliche Mengen Silicium enthält und somit der mit Kalilauge entwickelte Wasserstoff nicht nur aus der Entwickelung des Aluminiums, sondern auch aus dem Silicium herrührt.

Auch F. Regensburger ist dieser Ansicht. Nach demselben kommt es bei der Werthbestimmung des Handelsaluminiums vor allem auf den Gehalt an Verunreinigungen an. Der Gehalt an Aluminium ergiebt sich daraus von selbst. Will man das Aluminium zur Controle direct bestimmen, so soll dies in folgender Weise geschehen: 2 g Substanz werden in conc. Kalilauge (= 15 g reines Kali) in einer Platinschale gelöst und mit Wasser zu 200 ccm aufgefüllt. 50 ccm werden davon mit reinem salpetersauren Ammon aufgekocht und abfiltrirt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und gewogen. (Deutsche Chem. Ztg. 1891, S. 17.)

Ueber die Bestimmung des Nitratstickstoffs mittelst Aluminium vergl. A. Stutzer, Zeitschr. f. angewandte Chem. 1890, S. 690 oder Deutsche Chemiker-Ztg. 1890, S. 414.

Barium hydricum, Bariumhydroxyd siehe S. 84. Ueber Untersuchung von technischem Barythydrat vergl. Hintz und Weber, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, S. 24.

Cuprum Ammonium chloratum (S. 106). Dieses Salz zeigt auch nach mehrfachem Umkrystallisiren gegenüber Lackmuspapier saure Reaction. Es soll frei von Schwefelsäure sein und wird im Uebrigen wie das Cuprum sulfuric. geprüft. (Siehe S. 110.) Ueber die Anwendung siehe auch Chem. Centralblatt 1890. Bd. 2. S. 976. (John. W. Langley.) Je nach der Reinheit des Cupr. Ammon. chlorat.

fallen die Resultate bei den Kohlenstoffbestimmungen verschieden aus, wesshalb das Präparat auf's Sorgfältigste aus reinen Materialien hergestellt werden soll. Besonders darf es keine aus der Lauge anhängende, freie Säure enthalten.

Indigotin puriss. (S. 131.) F. Voeller wendet sich gegen die gebräuchlichste Mohr'sche Methode der Indigobestimmung mit Kaliumpermanganat, da in Folge von häufig im Indigo vorkommenden organischen Beimischungen zu hohe Resultate gefunden werden. Dasselbe gilt für die übrigen Oxydationsmethoden. Auch die Methode von Pugh oder diejenige von Fritsche mit Traubenzucker, Alkalien und Alkohol, welche darauf beruhen, den Indigo in Indigweiss überzuführen und dieses dann wieder zu Indigblau zu oxydiren, zu trocknen und zu wägen, dürfte nach Voeller zu hohe Resultate ergeben (siehe dagegen S. 132 d. Verf.). Voeller bestimmt den Indigo daher nach Berzelius (der Indigo wird mit Salzsäure oder Essigsäure, alsdann mit Alkali und darauf mit Alkohol und heissem Wasser ausgewaschen, um so Indigleim, Indigblau und Indigroth zu entfernen, schliesslich wird der so gewonnene Indigo gewogen; man ermittelt im gewogenen Indigo den Stickstoffgehalt und den Aschengehalt. Näheres darüber siehe Zeitschrift für angewandte Chemie 1891, S. 110.)

Indigocarmin soll nach Voeller bisweilen mit Oxalsäure verfälscht sein (l. c.).

Kalium hydricum (S. 147 ff). Berichtigung. Statt: Kaliumhydrat lies: Kaliumhydroxyd.

University of

Anhang.

Herstellung der Reagentienlösungen.

Ammoniak. Man verdünnt das Ammoniak 0,925 spec. Gew. mit 1 Theil Wasser, so dass das spec. Gew. 0,96 beträgt und ein Gehalt von ca. 10% NH_3 vorhanden ist.

Ammoniumchlorid. 1 Theil des Salzes ist in 9 Theilen Wasser zu lösen.

Ammonium, kohlensaures. 1 Theil kohlensaures Ammonium ist in einer Mischung aus 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. zu lösen.

Ammonium, oxalsaures. 1 Theil des Salzes ist in 19 Theilen Wasser zu lösen.

Anilinfarbstoffe. Siehe Fuchsin S. 244.

Bariumchlorid. 1 Theil Chlorbarium wird in 20 Theilen Wasser gelöst.

Barium, essigsaures. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Bariumhydroxyd, Barytwasser. 1 Theil Bariumhydroxyd ist in 19 Theilen Wasser zu lösen.

Barium, salpetersaures. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Blei, essigsaures. 1 Theil Salz wird in 9 Theilen Wasser gelöst.

Bromwasser. Gesättigte wässerige Lösung.

Chlorcalciumlösung. 1 Theil krystallisirtes Chlorcalcium ist in 9 Theilen Wasser zu lösen.

Chlorkalklösung. Bei jedesmaligem Bedarf ist 1 Theil Chlorkalk mit 9 Theilen Wasser anzureiben und die Lösung zu filtriren.

Chlorwasser. Gesättigte Lösung von gelbgrüner Farbe.

Chlorwasserstoffsäure, verdünnt. 1 Theil reine Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew. wird mit 3 Theilen Wasser verdünnt.

Chromsaures Kalium, neutrales. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Chromsaures Kalium, saures. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Cochenilletinctur. Siehe S. 100.

Curcumatinctur. Siehe S. 100.

Dobbin's Reagens. Siehe S. 194.

Eisenchloridlösung. 1 Theil Eisenchlorid wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Essigsäure. Siehe S. 4.

Essigsaures Natrium. 1 Theil des Salzes wird in 4 Theilen Wasser gelöst.

Fehling'sche Lösung. Siehe S. 111.

Ferrocyankalium. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Ferricyankalium. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Fröhde's Reagens. Siehe S. 26.

Fuchsinlösung, Methylenblaulösung und andere Reagentien, welche bei Sputum-Untersuchungen auf Tuberkelbacillen gebraucht werden (Hueppe, Chemiker-Ztg. 1890 No. 101):

1. Destillirtes Wasser. Zum Mischen mit dem Sputum etc. muss es vorher durch Kochen oder im Dampfe sterilisirt sein.

2. Absoluter Alkohol oder 90-proc. Spiritus der Pharmakopöe dienen theils zur Herstellung conc. Farblösungen, theils zur Bereitung 60-proc. Alkohols (verdünnter Alkohol).

3. Eine 5-proc. Lösung von Carbolsäure.

4. Mineralsäuren, und zwar Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure im ungefähren Verhältnisse von 1 : 10 Wasser, dienen zum Entfärben.

5. Zur Färbung der Tuberkelbacillen dient eine Lösung aus 1,0 Fuchsin, 10,0 Alkohol oder Spiritus und 90,0 der 5-proc. Carbolsäure. Das Fuchsin wird erst mit Alkohol übergossen und dann die Carbolsäure zugefügt; diese Lösung hält sich viele Monate lang.

6. Zur Contrast- und Grundfärbung dienen:

a) Wässeriges Methylenblau, d. h. entweder die oft zu erneuernde und zu filtrirende conc. Lösung von Methylenblau in Wasser, oder aber man stellt sich eine conc. alkoholische Lösung von Methylenblau her, von der man vor dem Gebrauche jedesmal so viel zu einem Schälchen Wasser fügt, dass eine dunkelblaue Farbe entsteht.

b) Gelbes Fluoresceïn in conc. alkoholischer Lösung, welcher Methylenblau bis zur Sättigung zugesetzt ist.

c) Pikrinsäure-Anilinöl. Man löst unter Reiben so viel Pikrinsäure in Anilinöl, wie möglich, lässt absetzen, decantirt und giebt zu einem Blockschälchen reinen Anilinöls 2—3 Tropfen der conc. Lösung.

Auch bei der Untersuchung des Wassers auf Mikroorganismen (vgl. u. A. Pharm. Ztg. 1889, S. 37) werden Fuchsinlösung und Methylenblaulösung gebraucht. Man stellt sich für diese Zwecke gesättigte alkoholische Lösungen der Farbstoffe her und verdünnt dieselben zur Färbung so, dass sie in einer 3 ccm dicken Schicht eben noch durchsichtig erscheinen. Ueber sonstige Flüssigkeiten und Reagentien für genannten Zweck, sowie über Fleischinfusgelatine etc. vergl. Pharm. Ztg. l. c.

Gerbsäure. Bei jedesmaligem Bedarf ist 1 Theil Gerbsäure in 19 Theilen Wasser zu lösen.

Indigolösung. Siehe S. 228.

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung). Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht (R. Otto). Anwendung siehe S. 37.

Jodkalium. 1 Theil des Salzes ist in 9 Theilen Wasser zu lösen.

Kohlensaures Kalium. 1 Theil kohlensaures Kalium wird in 4 Theilen Wasser gelöst.

Kohlensaures Natrium. 1 Theil des crystallisirten Salzes wird in 4 Theilen Wasser gelöst.

Kaliumcadmiumjodid. Man löst Jodcadmium in einer warmen und concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium und vermischt diese Lösung mit noch einmal so viel derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Jodcadmiums erforderlich war (R. Otto). Anwendung siehe S. 37.

Kaliumhydroxydlösung. Wässerige Lösung 1 : 6.

Kaliumquecksilberjodid. Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel einer Lösung von Jodkalium hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. (R. Otto) Anwendung siehe Seite 37.

Kaliumwismuthjodid. Diese Lösung wird aus Wismuthjodid wie das Kaliumcadmiumjodid bereitet. Anwendung siehe S. 37.

Kaliumzinkjodid. Dasselbe wird aus Zinkjodid wie das Kaliumcadmiumjodid bereitet. Anwendung siehe S. 37.

Kalkwasser. 1 Theil gebrannter Kalk wird mit Wasser gelöscht und mit ca. 50 Theilen Wasser durchgeschüttelt, alsdann einige Stunden bei Seite gestellt. Man giesst nun die überstehende Flüssigkeit fort und vermischt den Bodensatz mit weiteren 50 Theilen Wasser, schüttelt durch und filtrirt zum Gebrauch.

Lackmustinctur. Siehe S. 100.

Magnesiamischung. Siehe S. 66.

Metaphosphorsaures Mangan. Siehe S. 36.

Millon's Reagens. Siehe S. 127.

Molybdänlösung. Siehe S. 26.

Natriumhydroxydlösung. Wässerige Lösung 1 : 6.

Natrium-Palladium chlorat. Siehe S. 214.

Nessler's Reagens. Siehe S. 124.

Nitroprussidnatrium. 1 Theil des Salzes wird in 50 Theilen Wasser gelöst.

Palladiumchlorürlösung. Siehe S. 214.

Platinchloridlösung. 1 Theil Platinchlorid wird in 19 Theilen Wasser gelöst. Man stellt auch eine concentrirte Lösung des Salzes her, von welcher 100 g = 5 g Platin metallic. sind.

Phenolphtaleïn. 1 Theil Phenolphtaleïn wird in 100 Theilen verdünnten Weingeist gelöst.

Picrocarmin. Siehe S. 216.

Phosphorantimonsäure. Man fügt zu drei Vol. einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natrium ein Vol. Antimonsuperchlorid (R. Otto).

Phosphormolybdänsäure. Man löst die reine Säure in Wasser. Anwendung siehe S. 36.

Phosphorwolframsäure. Man fügt zu einer Lösung von reinem wolframsauren Natrium etwas reine Phosphorsäure (R. Otto) oder man verwendet eine Lösung von reiner Phosphorwolframsäure in Wasser. Anwendung siehe S. 37.

Phosphorsaures Natrium. 1 Theil des Salzes wird in 9 Theilen Wasser gelöst.

Quajactinctur. Siehe S. 228.

Quecksilberoxydlösung zur Harnstoffbestimmung. Siehe S. 127.

Quecksilberchlorid. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Rhodankalium. 1 Theil des Salzes wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Salpetersäure, verdünnte. 1 Theil Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird mit 2 Theilen Wasser verdünnt.

Salpetersaures Silber. 1 Theil salpetersaures Silber wird in 19 Theilen Wasser gelöst.

Schwefelammonium. Siehe S. 209 und 168.

Schwefelkalium. Siehe S. 209 und 210.

Schwefelnatrium. Siehe S. 209.

Schwefelsäure, verdünnte. Eine Mischung von 5 Theilen Wasser und 1 Theil reiner Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoffwasser. Eine vollständig gesättigte wässerige Lösung des Gases.

Schwefelsaures Calcium. Die gesättigte wässerige Lösung.

Schwefelsaures Eisenoxydul. 1 Theil schwefelsaures Eisen wird in 1 Theil verdünnter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser gelöst.

Schwefelsaures Magnesium. 1 Theil des Salzes wird in 9 Theilen Wasser gelöst.

Uebermangansaures Kalium. 1 Theil des Salzes wird in 1000 Theilen Wasser gelöst.

Unterbromigsaures Natrium. Siehe S. 90.

Zinnchlorürlösung zur Prüfung auf **Arsen** nach Bettendorf.

Ueber die Herstellung der Lösung nach der Pharm. Germ. III. s. S. 17. Nach H. Warnecke und Anderen (Pharm. Ztg. 1891, S. 167) führt die Bettendorf'sche Probe, wenn sie nach der Pharm. Germ. III. ausgeführt wird, leicht zu Täuschungen. Warnecke hält die Zinnchlorürlösung der Pharm. Germ. III. für ungeeignet; er verwendet daher an Stelle derselben eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem Zinnchlorür in 2 Theilen stark rauchender Salzsäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gew. Unter Anwendung dieser Lösung soll die Bettendorf'sche Probe zuverlässig sein. Näheres darüber siehe Warnecke l. c.

Lateinisches Sachregister.

Acid. acetic. conc. puriss. 3.
— — glac., Ol. citri lösend 5.
— — pur. 5.
— — anhydric. 5.
— arsenicos. pur. 6.
— carminic. pur. 7.
— chloric. pur. 8.
— chromic. puriss. 9.
— — pur. 11.
— — technic. 11.
— citric. 49.
— hydrobromic. puriss. 11.
— — Fothergill 13.
— hydrochloric. pur. conc. 14 u. 240.
— — crud. 19 u. 240.
— — crud. arsenfrei 240.
— hydrofluoric. fumans puriss. 19 u. 240.
— — technic. 21.
— hydrojodic. pur. 21.
— hydro-silicio fluoric. puriss. 23.
— jodic. pur. 24.
— — anhydr. pur. 25.
— metaphosphoric. 35.
— molybdänic. pur. 25.
— molybdänic. puriss. ammoniakfrei 27.
— molybdänic. solut. (zur Phosphorsäure-Best.) 26.
— nitric. pur. 27.
— — crud. 31.
— — fum. pur. 31.
— oxalic. puriss. 32.
— — — sublimat. puriss. 34.
— — technic. 34.
— phospho-molybdänic. cryst. 36.
— phosphoric. 35.
— — glac. (Meta) 35.
— — anhydric. 34.
Acid. phospho-wolframic. cryst. absolut frei von NH_3 u. N_2O_5 37.
— picronitric. 37 und 244 (unter Fuchsin etc.)
— pyrogallic. bisublimat. 38.
— rosolic. 101.
— sulfanilic. cryst. 39.
— sulfuric. anhydric. 47.
— sulfuric. crud. 45 u. 240.
— sulfuric. crud. arsenfrei 240.
— sulfuric. puriss. 40.
— — fumans 46.
— sulfuros. 189.
— tartaric. puriss. 48.
Aether puriss. 49.
— — wasserfrei, über Natrium destillirt 51.
— Petrolei vide Benzin Petrolei 87.
Alkohol absolut pur. 53.
— — I u. II 58.
— (Feinsprit) 58.
— amylic. pur. 58.
— methylic. puriss. 59.
— — crud. 62.
— sulfuris. pur. 62.
Aluminium 63 u. 241.
— (Barren, Blech etc.) 64.
Ammon carbonic. puriss. 65.
— causticum liq. 164.
— chlorat. puriss. 66.
— — crud. 67.
— fluorat. puriss. 68.
— — technic. 69.
— hydrosulfurat. liq. 167 u. 209.
— molybdänic. puriss. 69.
— — solut 26.
— nitric. puriss. 70.
— — technic. 71.
— oxalic. puriss. 72.

Ammon phosphoric. puriss. 205.
— picrocarminic. v. Picrocarmin 216.
— rhodanat. puriss. 71.
— sulfuric. puriss. 73.
— — technic. 74.
Anilin pur. 74.
— Farbstoffe und sonstige Tinctionsmittel 76, 77 u. 244.
Aqua hydrosulfurata 122.
Argent. metallic. puriss. 78.
— nitric. pur. 79.
— — c. Kali nitric. 80.
— nitros. puriss. 159.
Azolithmin puriss. 99.

Barium acetic. puriss. 81.
— carbonic. puriss. 82.
— chlorat puriss. 83.
— — depurat. 83.
— hydric. puriss. cryst. 84.
— — technic. 241.
— nitric. puriss. 85.
— sulfurat. 121.
Benzin Petrolei 87.
— — für forensische Zwecke 86.
Benzol puriss. 85.
— — für forensische Zwecke 86.
Bismuth. Kal. jodat. solut. 37 u. 245.
— oxydat. hydric. 89.
— subnitric. puriss. 87.
Bromum 89.
Brucin pur. 112.

Cadmium Kal. jodat. solut. 37 u. 245.
— boro-wolframic. solut 210.
Calcaria chlorata 90.
Calcium chlorat. cryst. puriss. 92.
— — pur. sicc. 92.
— chlorat. pur. fus. 92.
— oxydat. e marmor. 93.
— — aus Doppelspath 94.
— phosphoric. acid. 205.
— — bibasic. 205.
— — tribasic. sicc. 205.
— — — gelat. 205.
— sulfuratum 121.
— sulfuric. pur. praec. 95,
Carbo animal. pur. humid. 96.
— sanguinis 96.
— — mit Säure gereinigt 96.
Carmin 7.
Chartae exploratoria rubra et coerulea und and. Reagenspapiere etc. 97 bis 102.
Chloroform pur. 103.
Cobalt. nitric. puriss. 104.
Cochenille 7.
Cochenilletinctur 100.
Congoroth 102.
Cuprum Amm. chlor. puriss. 106 u. 241.
— bichlorat cryst. pur. 105.
— chlorat. alb. (monochlor.) 106.
— metallic. puriss. 107.
— oxydat. pur. pulv. 108.
— — — Drahtform 110.
— — granulat. 110.
— — hydric. 110.
— sulfuric. puriss. cryst. 110.
— — — sicc. 111.
Curcuma 100.

Diphenylamin pur. 112.
Dobbins Reagens 194.

Ferro-Ammon. sulf. puriss. cryst. 113.
— Kali cyanat. puriss. 115.
Ferri- — — — 116.
Ferrum chlorat. 114.
— metallic. 239.
— sesquichlorat. 117.
— sulfurat. 120.
— sulfuric. puriss. cryst. 122.
Fuchsin 77, 123 u. 244.

Galleïn 103.

Haematoxylin 100.
Hydrarg. bichlorat. 123.
— — solut. 37.
— metallic. depurat. 124.
— — puriss. bidest. 125.
— nitric. oxydulat. pur. 125.
— — oxydat. solut. 127.
— oxydat. praep. 126.
— — via. hum. par. 126.
— Kalium jodat. solut. 37 u. 245.
Hydrogenium peroxydat. puriss. 127.
— — — frei von Salzsäure 129.
— peroxydat. techn. 129.
Hydroxylamin. muriat. pur. 130.

Indicatoren 97 bis 103.
Indigo 131 u. 242.
Indigocarmin 132, 231 und 242.
Indigotin puriss. 131 u. 242.
Indigotine 132.

Jod. resublimat. 133.

Kalium bichromic. puriss. 136.
— — venale 137.
— bijodic. 24.
— bisulfuric. puriss. 137.
— bromat. puriss. 138.
— bromic. puriss. 139.
— bicarbonic. 141.
— carbonic. crud. 142.
— carbonic. depurat. 142.
— — puriss. 140.
— chlorat. puriss. 142.
— chloric. puriss. 143.
— chromic. flav. puriss. 145.
— cyanat. puriss. 146.
— — technic. 147.
— hydric. puriss. 147.
— — . alc. dep. (oder pur.) 151.
— — depurat. 152.
— jodat. puriss. 153.
— jodic. 24.
— manganic. 155.
— nitric. puriss. 156.
— nitros. puriss. 158.
— oxalic. cryst. neutral. 33 u. 159.
— perchloric. 159.
— permanganic. pur. 160.
— — puriss. 161.
— rhodanat. puriss. cryst. 162.
— stibic. pur. 162.
— sulfurat. 210.
— — liq. 210.
— sulfuric. puriss. 163.
— tetraoxalic. 33 u. 159.
Kieffer'sches Reagens 111.

Lackmoid. 102.
Lackmus 99.
Liquor Ammon. caust. pur. 164.
— — hydrosulfurat. 167 u. 209.
— Kali caust. pur. 168.
— — sulfurat. 210 u. 209.
— Natri caust. crud. N-frei 168.
— — — pur. N-frei 168.
— — sulfurat. 208 u. 209.
— — Plumbi subacetici 219.

Magnesium carbonic. 169.
— chlorat. puriss. 170.
— — crud. 171.
— oxydat. pur. 171.
— oxydat. schwefelsäurefrei 172.
— sulfuric. crud. 173.
— — puriss. 172.
Manganum. chlorat. pur. cryst. 173.
Manganum. chlorat. crud. 173.
— hyderoxydat. vide Mangan-peroxydat.
— metaphosphoric. solut. 36.
— peroxydat. 174.
— sulfuric. crud. 176.
— — puriss. 175.
— — — sicc. 176.
Metadiamidobenzol (Phenylendiaminchlorhydr.) 39.
Methylenblau 77, 177 u. 244.
Methylparaphenylendiamin Di- 39, Tetra- 39.
Methylorange 102.
Methylviolett 77.
Millons Reagens 127.
Minium 226.

α Naphtol. recryst. albiss. 177.
— — technic. 178.
Natrium (metallic.) 178.
— amalgam 179.
— acetic. puriss. 179.
— — crud. 180.
— biboracic. fusum 182.
— — ustum 182.
— — pur. 180.
— bicarbonic. puriss. 182.
— — pur. 185.
— bisulfuric. puriss. 186.
— — — cryst. 187.
— — — fus. 187.
— bisulfuros. technic. 189.
— — pur. 188.
— bromicum puriss. 140.
— carbonic. chem. pur. cryst. 190.
— — chem. pur. sicc. u. chem. pur. sicc. anhydric. 194.
— — crud. 192.
— — puriss. cryst., sicc. und puriss. sicc. anhydric. 192 u. 194.
— chlorat. chem. pur. 195.
— — puriss. 196.
— — crud. 196.
— hydric. puriss. e. Natrio 197.
— — alcoh. dep. 198.
— — depurat. 199.
— — crud. 200.
— — c. calce 93.
— hyposulfuros. puriss. 201.
— nitric. puriss. 157.
— nitroprussic. cryst. 202.
— nitros. puriss. 203.

Natrium phosphoric. ammoniat. pur. 206.
— — puriss. 203.
— picrocarminic. solut. 216.
— pyrophosphoric. puriss. 207.
— sulfhydrat. cryst. 209.
— — solut. 208.
— sulfurat. cryst. 209.
— — solut. 208 u. 209.
— sulfuric. 187.
— sulfurosum 189.
— wolframic. puriss. 210.
Nessler's Reagens 124.
Nitrobenzaldehyd.-Ortho 211.
Nitroso-β-Naphtol. 211.
Nitrophenol. 212.

Palladium metall. 212.
— chlorat. 214.
— — solut. 214.
— chlorat. natr. 214.
— nitric. 214.
Phenacetolin 102.
Phenolphtaleïn 101.
Phenylhydrazin puriss. 215.
Phloroglucin 215.
Picrocarmin 216.
Platina 216.
— chlorat. sicc. pur. 217.
Plumbum acetic. puriss. 218.
— chromic. pur. 219 bis 222.
— — technic. 221.
— hyperoxydat. vide Plumb. peroxydat. 222.
Plumbum metallic. puriss. 223.
— oxydat. puriss. 224.
— — technic. 225.
— peroxydat. puriss. 222.

Resorcin puriss. 226.
— technic. 227.

Solutio Indici. 228.
— Quajaci. 228.
— Stanni. chlorat. 17 u. 246.
Stannum metall. pur. 228.
— chlorat. cryst. pur. 230.

Tannin puriss. 231.
— technic. 232.
Thallium nitric. 233.
Thymol puriss. 233.
Tinct. Lacc. Music. 100.
Tropaeolin 101.

Uranium acetic. puriss. 235.
— nitric. puriss. cryst. 234.

Xylidin 235.

Zincum chlorat. pur. 235.
— Kalium. jodat. solut. 37 u. 245.
— metallic. puriss. 237.
— — absolut arsenfrei 238.
— — pulv. 239.
— sulfuric. puriss. 236.

Deutsches Sachregister.

Aceton, Untersuchung von, 60.
Aethyläther 49.
— über Natrium destillirt 51,
Aethylalkohol 53.
— (Feinsprit) 55 u. 58.
— für forensische Zwecke 56.
Aetzbaryt 84 u. 241.
Aetzkali 147 bis 153.
Aetzkalk aus Marmor 93.
— aus Doppelspath 94.
Aetznatron 197 bis 200.
Aldehyd, Prüfung auf, in Aethylalkohol, 55.
Aluminium 63 u. 241.
Ammoniak 164.
Ammonium-Kupferchlorid 106 u. 241.
Amylalkohol 58.
— für forensische Zwecke 86.
Anilin 74.
Anilinfarbstoffe 76, 77, 123, 177 u. 244.
Arsen, Prüfung auf, 15, 16, 117, 237, 240 und 246.
Arsenigsäure-Anhydrid 6.
Azolitmin 99.

Bariumhydroxyd 84 u. 241.
Benzin 87.
— für forensische Zwecke 86.
Benzol 85.
— für forensische Zwecke 86.
Blau, lösliches von Poirrier 103.
Blei 223.
Bleiessig 219.
Bleiglätte 225.
Bleioxyd 224.
Bleisuperoxyd 222.
Blutkohle 96.
Borax 180.
Borwolframsaures Cadmium 211.
Brom 89,
Bromkalium 138.
Bromsaures Kalium 139.
Bromsaures Natrium 140.
Bromwasserstoffsäure 11.
Brucin 112.

Carmin 7.
Carminsäure 7.
Chlorammonium 66.
Chlorbarium 83.
Chlorcalcium 92.
Chlorentwickelung 91 u. 174.
Chlorkalk 90.
— in Würfeln 91.
Chlorkalium 142.
Chlormagnesium 170.
Chloroform 103.
Chlornatrium 195.
Chlorsäure 8.
Chlorsaures Kalium 143.
Chlorwasserstoffsäure, reine 14 u. 240.
— rohe 19 u. 240.
— — arsenfreie 240.
Chlorzink 235.
Chromsäure-Anhydrid 9.
Chromsaures Blei 219.
— Kalium, neutrales 145.
— — saures 136.
Citronensäure 49.
Cochenille s. b. Carminsäure 7.
Cochenilletinctur 100.
Congoroth 98 u. 102.
Curcumapapier 98 u. 100.
Cyankalium 146.

Diphenylamin 112.
Diphenylaminreaction, Ausführung derselben 40, 41 u. 112.

Dobbins Reagens 194.
Doppelt kohlensaures Kalium 141.
— — Natrium 182.

Eisen 239.
Eisenchlorid 117.
Eisenchlorür 114.
Eisendoppelsalz (schwefelsaures Eisenoxydulammonium) 113.
Eisenoxydul, schwefelsaures 122.
Essigsäure 3.
Essigsäure Anhydrid 5.
Essigsaures Barium 81.
— Blei 218.
— Natrium 179.
— Uranoxyd 235.

Fehling'sche Lösung 111.
Ferrocyankalium 115.
Ferricyankalium 116.
Fluorammonium 68.
Fluorwasserstoffsäure 19 u. 240.
Fuchsin 77, 123 u. 244.
Fuselöl, Nachweis im Alkohol, 54 u. 55.

Galläpfelgerbsäure 231.
Gallein 103.

Hämatoxylin 100.
Hautpulver 231.
Hydroxylamin, salzsaures 130.

Indicatoren 97 bis 103.
Indigo 131 u. 242.
Indigocarmin 132, 231 u. 242.
Indigolösung (aus Indigotin puriss. durch Synthese hergestellt) 228.
Indigotin, rein 131 u. 242.
Indigotine 132.

Jod 133.
Jodkalium 153.
Jodsäure 24.
— Anhydrid 25.
Jodsaures Kalium 24.
Jodwasserstoffsäure 21.

Kalilauge 168.
Kaliumcadmiumjodid 37 u. 245.
Kaliumhydroxyd, verschiedene Sorten, 147 bis 153.
Kaliumquecksilberjodid 37 u. 245.
Kaliumwismuthjodid 37 u. 245.
Kaliumzinkjodid 37 u. 245.
Kieffer's Reagens 111.
Kieselfluorwasserstoffsäure 23.
Knochenkohle 96.
Kochsalz 196.
Kohlensaures Ammonium 65.
— Barium 82,
— Kalium, reines 140.
— — gewöhnliches 142.
— Magnesium 169.
Kohlensaures Natrium, crystallisirtes, reines 190.
— — entwässertes, reines 194.
— — rohes (Soda) 192.
Kupfer 107.
Kupferchlorür 106.
Kupferchlorid 105.
Kupferoxyd, Pulver 108.
— granulirtes, in Drahtform 110.
— hydrat. 110.

Lackmoid 102.
Lackmus 99.
Lackmuspapier 98 u. 100.
Lackmustinctur 100.

Magnesiamischung für Phosphorsäure-Bestimmung 66.
Magnesiumoxyd 171.
— schwefelsäurefrei 172.
Manganchlorür 173.
Mangansaures Kalium 155.
Mangansuperoxyd (Braunstein) 174.
Metadiamidobenzol 39.
Mennige 226.
Metaphosphorsäure 35.
Metaphosphorsaures Manganoxyd 36.
Methylalkohol reiner 59.
— des Handels 60.
Methylenblau 77, 177 u. 244.
Methylparaphenylendiamin Di- 39, Tetra- 39.
Methylorange 102.
Methylviolett 77.
Millons Reagens 127.
Molybdänsäure-Anhydrid 25, ammoniakfrei 27.
Molybdänsaures Ammonium 69,
Molybdänlösung für Phosphorsäure-Bestimmung 26.